

①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 51 428 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
A 01 N 43/90

⑳ Aktenzeichen: 199 51 428.3
㉔ Anmeldetag: 26. 10. 1999
㉓ Offenlegungstag: 3. 5. 2001

DE 199 51 428 A 1

⑦① Anmelder:
Aventis CropScience GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Feurer, Gerhard, Dr., 65835 Liederbach, DE;
Rosinger, Christopher, Dr., 65719 Hofheim, DE;
Angermann, Alfred, Dr., 65830 Kriftel, DE;
Thürwächter, Felix, Dr., 61348 Bad Homburg, DE;
Schlesinger, Werner, 65439 Flörsheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Defoliant
⑤⑦ Eine Mischung, enthaltend
(A) Thidiazuron oder Thidiazuron und Diuron und
(B) ein oder mehrere PPO-Inhibitoren der Formel (I),
W-V (I),
wobei die Symbole die in der Beschreibung angegebenen
Bedeutungen haben, eignet sich zur Bewirkung des Blatt-
abwurfs von Pflanzen, insbesondere Baumwolle.

DE 199 51 428 A 1

Die Erfindung betrifft das Gebiet der Defolianten, insbesondere Thidiazuron enthaltende Mischungen und deren Verwendung in Baumwollkulturen.

Thidiazuron ist seit geraumer Zeit als Defoliant, insbesondere für den Einsatz in Baumwollkulturen, bekannt (siehe z. B. "The Pesticide Manual", 11. Auflage, British Crop. Protection Council, Farnham 1997).

Auch der Einsatz von Thidiazuron in Mischungen ist beschrieben, siehe z. B. DE-A 26 46 712.

Da die Anforderungen an moderne Pflanzenschutzmittel in ökonomischer und ökologischer Hinsicht jedoch ständig steigen, beispielsweise was Wirkung, Aufwandmenge, Rückstände, Toxizität und günstige Herstellbarkeit angeht, besteht die ständige Aufgabe, beispielsweise durch die Kombination bekannter Wirkstoffe neue Pflanzenschutzmittel zu entwickeln, die zumindest in Teilbereichen Vorteile gegenüber den bekannten aufweisen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß Thidiazuron in Mischung mit bestimmten Herbiziden, welche die Aktivität des Enzyms Protoporphyrinogen-(IX)-Oxidase inhibieren (PPO-Inhibitoren), synergistische Effekte zeigt.

In der EP-A 0 412 364 und DE-A 30 05 916 sind Diphenylether- bzw. N-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydrophthalimiderivate in Mischung mit Thidiazuron beschrieben bzw. vorgeschlagen.

Ein Zusammenhang zum herbiziden Wirkmechanismus der Verbindungen wird jedoch nicht hergestellt.

In der EP-A 787 429 sind 3-substituierte Phenylpyrazole als Defolianten beschrieben, mögliche Mischungen mit Thidiazuron sind nicht erwähnt.

Smith et al. (1996 Beltwide Cotton Conference, Abstracts, S. 1159) berichten über Fluthiacet-methyl als Defoliant, ohne auf Mischungen mit weiteren Wirkstoffen einzugehen.

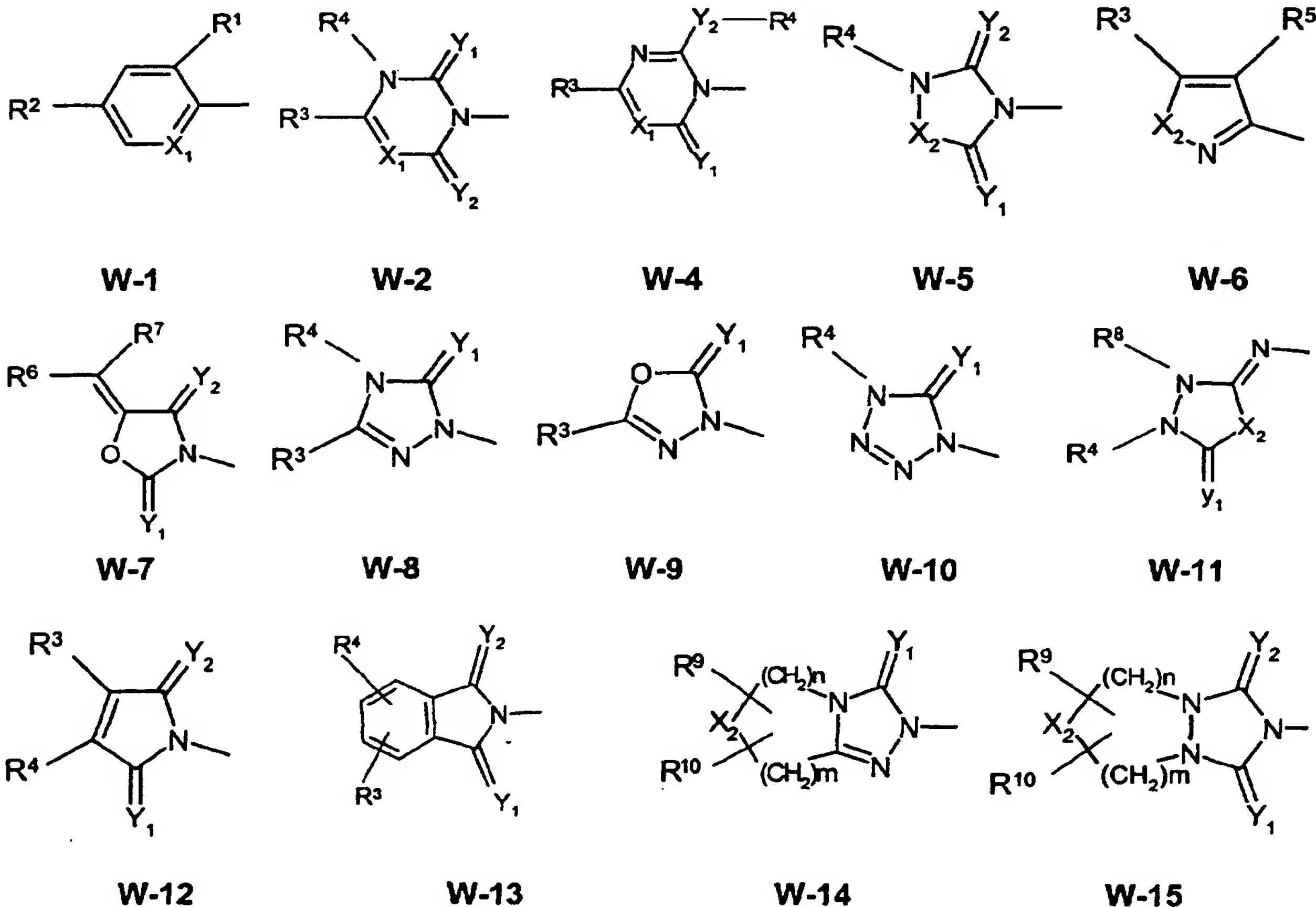
In der DE-A 198 34 629 ist eine Mischung aus Thidiazuron und Fluthiacet-methyl zur Verwendung als Herbizid beschrieben.

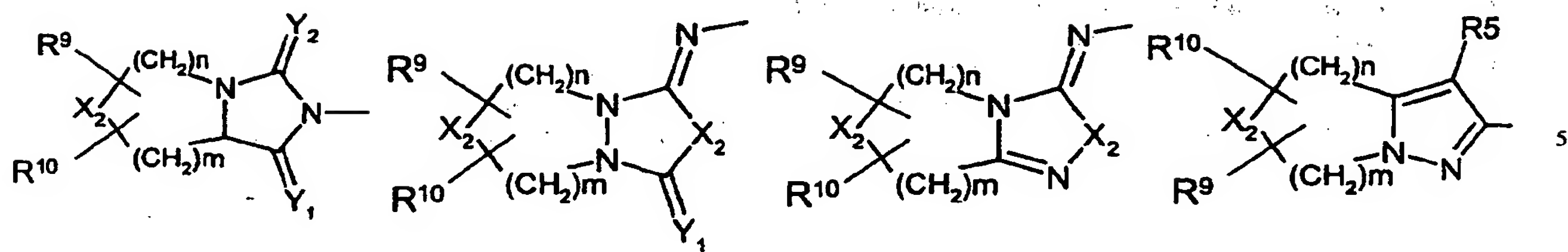
Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer Mischung, enthaltend

- (A) Thidiazuron oder Thidiazuron und Diuron und
(B) ein oder mehrere PPO-Inhibitoren der Formel (I),

W-V (I),

- zur Bewirkung des Blattabwurfs von Pflanzen,
wobei die Symbole in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:
W ist eine cyclische Gruppe W-1 bis W-23



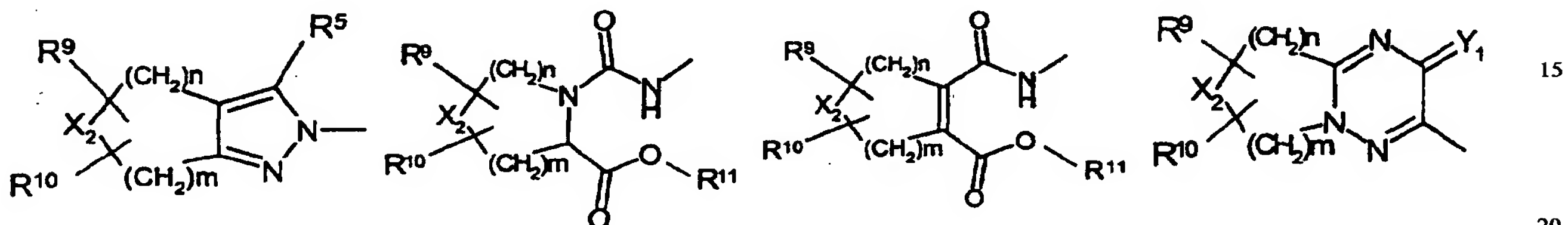


W-16

W-17

W-18

W-19



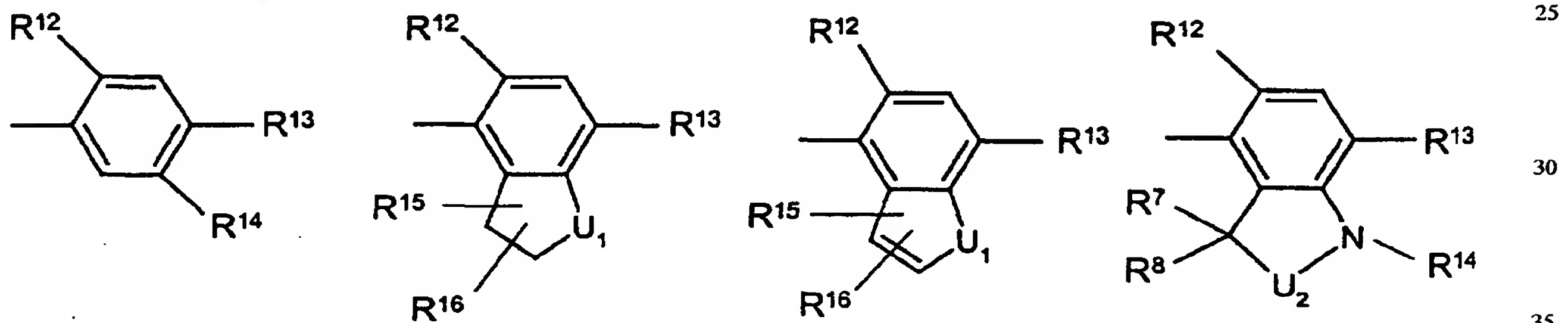
W-20

W-21

W-22

W-23

V ist eine der Gruppen V-1 bis V-11

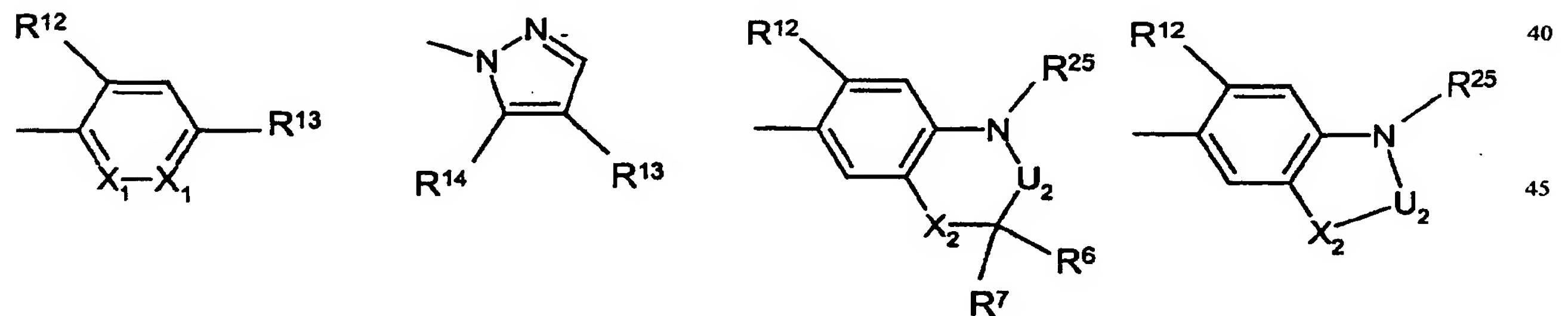


V-1

V-2

V-3

V-4

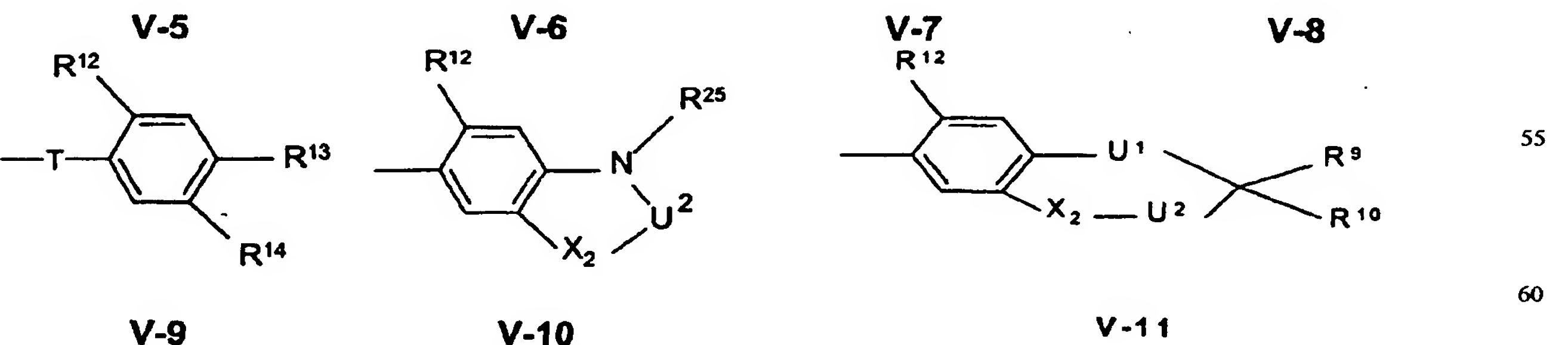


V-5

V-6

V-7

V-8



V-9

V-10

V-11

R¹ ist Wasserstoff oder Halogen;

R² ist Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy oder Halogenalkyl;

R³ ist Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkyl-S(O)_n-, Dialkylamino, Alkylamino, Amino oder Halogen;

R⁴ ist Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkinyl, Halogenalkinyl, Formyl, Alkyl-CO- oder Amino;

- R^5 ist Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl oder Nitro;
 R^6 ist Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl;
 R^7 ist Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl;
 R^8 ist Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl oder Halogenalkynyl;
 5 R^9 ist Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Alkoxy-carbonyl, Halogenalkoxy-carbonyl oder Amino;
 R^{10} ist Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Alkoxy-carbonyl, Halogenalkoxy-carbonyl oder Amino;
 R^{11} ist Wasserstoff oder Alkyl;
 10 R^{12} ist Wasserstoff, Alkyl oder Halogen;
 R^{13} ist Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano, Nitro, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Alkoxy-carbonyl, $-(C=O)NH_2$, $-(C=S)NH_2$, Hydroxy, Acyloxy, substituiertes Phenyl, substituiertes Phenoxy, substituiertes Benzyl oder substituiertes Benzyloxy;
 R^{14} ist Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkoxyalkyl, Alkenyl, Halogenalkoxyalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Alkinyloxy, Halogenalkinyloxy, Halogen, $-O-COR^{15}$, OH, $S(O)_nR^{15}$, COR^{17} , $CONR^{18}R^{19}$, CO_2R^{20} , $-(CR^6R^7)_n-CO_2R^{20}$, $CHR^{21}=CR^{22}CO_2R^{20}$, CN, $CR^{11}(X^1R^{23})(X^2R^{24})$, $-NR^{11}-(CR^6R^7)_n-CO_2R^{20}$, $O-(CR^6R^7)_n-CO_2R^{20}$, $-S(O)_n-CHR^{21}=CR^{22}-C(O)NR^{16}R^{17}-(CR^6R^7)_n-CONR^{16}R^{17}-(CR^6R^7)_n-CO_2R^{20}$, NO_2 , $NR^{16}R^{17}$, $NR^{24}SO_2R^{15}$ oder $NR^{23}COR^{15}$;
 R^{15} ist Wasserstoff, M, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder Halogen;
 20 R^{16} ist Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder Halogen;
 R^{17} ist Wasserstoff, OH, OM, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl, Alkoxyalkyl oder Halogenalkoxyalkyl;
 R^{18} ist Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl oder Halogenalkynyl;
 R^{19} ist Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder
 25 R^{18} und R^{19} bilden gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen 5-, 6- oder 7-Ring;
 R^{20} ist Wasserstoff, M, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkoxyalkyl oder $-(CR^6R^7)_n-CO_2R^{15}$;
 R^{21} ist Wasserstoff, Alkyl, Halogen oder CN;
 30 R^{22} ist Wasserstoff, Alkyl, Halogen oder CN;
 R^{23} ist Wasserstoff oder Alkyl;
 R^{24} ist Wasserstoff, Alkyl oder
 R^{23} und R^{24} sind gemeinsam ein gegebenenfalls substituiertes oder auch unsubstituiertes 5-, 6- oder 7-Ringacetal oder -thioacetal;
 35 R^{25} ist Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl, Carbamoyl oder Thiocarbamoyl;
M ist ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumion;
 X_1 ist gleich oder verschieden C- R^5 oder N;
 X_2 ist gleich oder verschieden CR^2R^6 , O, $-S(O)_n-$ oder NR^{25} ;
 Y_1 O oder S;
 40 Y_2 O oder S;
n, m 0, 1 oder 2;
 U^1 O, $S(O)_n$, NR^{23} oder CR^9R^{10} ;
 U^2 $S(O)_n$, CR^9R^{10} oder C=O;
T CR^2R^6 , NH oder NR^2 .
 45 Ebenso Gegenstand der Erfindung sind Defolianten oder Mittel zur Bewirkung des Blattabwurfs von Pflanzen, enthaltend eine oben beschriebene Mischung und ein Verfahren zur Bewirkung des Blattabwurfs von Pflanzen, wobei man die Pflanzen mit einer oben genannten Mischung oder einem erfindungsgemäßen Mittel behandelt.
Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind die oben beschriebenen Mischungen selbst, wobei Mischungen aus Thidiazuron oder Thidiazuron und Diuron und Fluthiacet-methyl ausgenommen sind.
 50 Insbesondere eignen sich die oben genannten Mischungen zur Verwendung in Baumwollkulturen, beispielsweise durch eine schnelle und/oder erhöhte Wirkung oder niedrigere Aufwandmengen.
Der Begriff Defoliant im Sinne der Erfindung ist synonym mit "Entlaubungsmittel" und "Dessiccant" und umfaßt auch die bekannte wachstumsregulatorische Wirkung von Thidiazuron und Thidiazuron enthaltenden Mischungen.
Vorzugsweise enthalten die genannten Mischungen synergistisch wirksame Mengen der Komponente (A) und synergistisch wirksame Mengen der Komponente (B).
 55 In der obigen Formel (I) ist unter "Halogen" ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder Iodatome zu verstehen;
unter dem Ausdruck "Alkyl" vorzugsweise ein unverzweigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z. B. der Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl- oder Hexylrest;
 60 unter dem Ausdruck "Alkyl" auch vorzugsweise eine (C_3-C_8) -Cycloalkyl beispielsweise die Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- oder Cyclooctylgruppe;
unter dem Ausdruck "Halogenalkyl" vorzugsweise eine unter dem Ausdruck " (C_1-C_6) -Alkyl" genannte Alkylgruppe, in der ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die obengenannten Halogenatome, bevorzugt Chlor oder Fluor, ersetzt sind, beispielsweise die Trifluormethylgruppe, die 1-Fluorethylgruppe, die 2,2,2-Trifluorethylgruppe, die Chlormethyl-, Fluormethylgruppe, die Difluormethylgruppe oder die 1,1,2,2-Tetrafluorethylgruppe;
 65 unter dem Ausdruck "Halogenalkyl" auch vorzugsweise (C_3-C_8) -Halogenocycloalkyl, d. h. eine der oben aufgeführten (C_3-C_8) -Cycloalkylreste, in denen eines oder mehrere, im Falle von Fluor gegebenenfalls auch alle Wasserstoffatome, durch Halogen, bevorzugt Fluor oder Chlor, ersetzt sind, beispielsweise die 2,2-Difluor- oder 2,2-Dichlorcyclopropan-

Gruppe oder der Fluorcyclopentan-Rest;

unter dem Ausdruck "Alkenyl" vorzugsweise (C₂-C₆)-Alkenyl, z. B. die Vinyl-, Allyl-, 2-Methyl-2-propenyl- oder 2-Butenyl-Gruppe;

unter dem Ausdruck "Halogenalkenyl" vorzugsweise eine (C₂-C₈)-Alkenyl-Gruppe, in der die Wasserstoffatome teilweise oder im Falle von Fluor auch vollständig durch Halogen, bevorzugt Fluor oder Chlor ersetzt sind;

unter dem Ausdruck "Alkinyl" vorzugsweise C₂-C₆-Alkinyl, z. B. die Ethinyl-, Propargyl-, 2-Methyl-2-propinyl, 2-Butinyl-, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl-, 3-Pentinyl- oder 4-Pentinylgruppe;

unter dem Ausdruck "Halogenalkinyl" vorzugsweise eine (C₂-C₆)-Alkinylgruppe, in der die Wasserstoffatome teilweise, im Falle von Fluor auch vollständig, durch Halogenatome, bevorzugt Fluor oder Chlor, ersetzt sind;

unter dem Ausdruck "Alkoxy-carbonyl" vorzugsweise (C₁-C₆)-Alkoxy-carbonyl z. B. die Methoxy-carbonyl-, Ethoxy-carbonyl-, Propoxy-carbonyl-, Butoxy-carbonyl, Pentyloxy-carbonyl oder die Hexyloxy-carbonylgruppe;

unter dem Ausdruck "Halogenalkoxy-carbonyl" eine (C₁-C₆)-Alkoxy-carbonyl-Gruppe, in der ein oder mehrere, im Falle von Fluor gegebenenfalls auch alle Wasserstoffatome, durch Halogen, bevorzugt Fluor oder Chlor, ersetzt sind;

unter dem Ausdruck "Alkoxy" eine Alkoxygruppe mit vorzugsweise 1-6 C-Atomen, deren Kohlenwasserstoffrest die unter dem Ausdruck "(C₁-C₆)-Alkyl" angegebene Bedeutung hat;

unter dem Ausdruck "Alkylamino" vorzugsweise (C₁-C₆)-Alkylamino, z. B. die Methylamino-, Ethylamino-, Propylamino-, Isopropylamino-, Butylamino-, Isobutylamino-, sek.-Butylamino-, Pentylamino- oder die Hexylaminogruppe;

unter dem Ausdruck "Dialkylamino" vorzugsweise (C₁-C₆)-Dialkylamino z. B. die Dimethylamino-, Methyl-ethylamino-, Diethylamino-, Dipropylamino-, Dibutylamino-, Dipentyl- oder die Dihexylaminogruppe, aber auch cyclische Systeme, wie die Pyrrolidino- oder Piperidinogruppe;

unter dem Ausdruck "Halogenalkoxy" vorzugsweise eine (C₁-C₆)-Halogenalkoxygruppe, deren Halogen-Kohlenwasserstoffrest die unter dem Ausdruck "(C₁-C₆)-Halogenalkyl" angegebene Bedeutung hat;

unter dem Ausdruck "Alkoxyalkyl" vorzugsweise (C₁-C₆)-Alkoxy-(C₁-C₆)-alkyl beispielsweise eine 1-Methoxyethylgruppe, eine 2-Methoxyethylgruppe, eine 2-Ethoxyethylgruppe, eine Methoxymethyl- oder Ethoxymethylgruppe, eine 3-Methoxypropylgruppe oder eine 4-Butoxybutylgruppe;

unter dem Ausdruck "Halogenalkoxyalkyl" vorzugsweise (C₁-C₆)-Halogenalkoxy-(C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy-(C₁-C₆)-halogenalkyl und (C₁-C₆)-Halogenalkoxy-(C₁-C₆)-halogenalkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy-(C₁-C₆)-alkyl-Reste mit den oben angegebenen Bedeutungen, bei denen ein oder mehrere, im Falle von Fluor gegebenenfalls auch alle Wasserstoffatome der entsprechenden Kohlenwasserstoff-Anteile durch Halogen, bevorzugt Chlor oder Fluor ersetzt sind;

und unter dem Ausdruck "Acyl" den Rest einer organischen Säure, z. B. den Rest einer Carbonsäure und Reste davon abgeleiteter Säuren wie der Thiocarbonsäure, gegebenenfalls N-substituierten Iminocarbonsäuren oder den Rest von Kohlen säuremonoestern, gegebenenfalls N-substituierter Carbaminsäure, Sulfonsäuren, Sulfinsäure, Phosphonsäuren, Phosphinsäuren. Acyl bedeutet beispielsweise Formyl, Alkylcarbonyl wie [(C₁-C₄)Alkyl]-carbonyl, Phenylcarbonyl, Alkylloxycarbonyl, Phenylloxycarbonyl, Benzylloxycarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, N-Alkyl-1-iminoalkyl und andere Reste von organischen Säuren. Dabei können die Reste jeweils im Alkyl- oder Phenylteil noch weiter substituiert sein, beispielsweise im Alkylteil durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Phenyl und Phenoxy.

Die oben angegebene Erläuterung gilt entsprechend für Homologe und deren abgeleitete Reste.

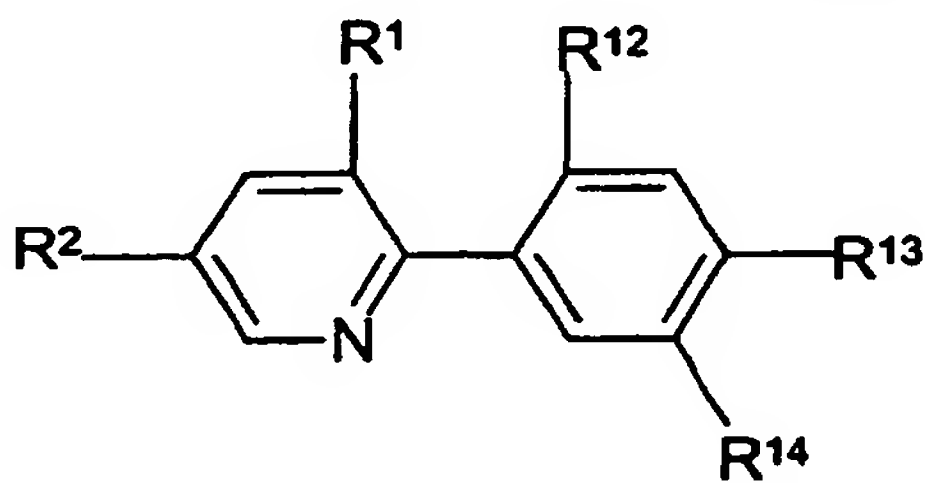
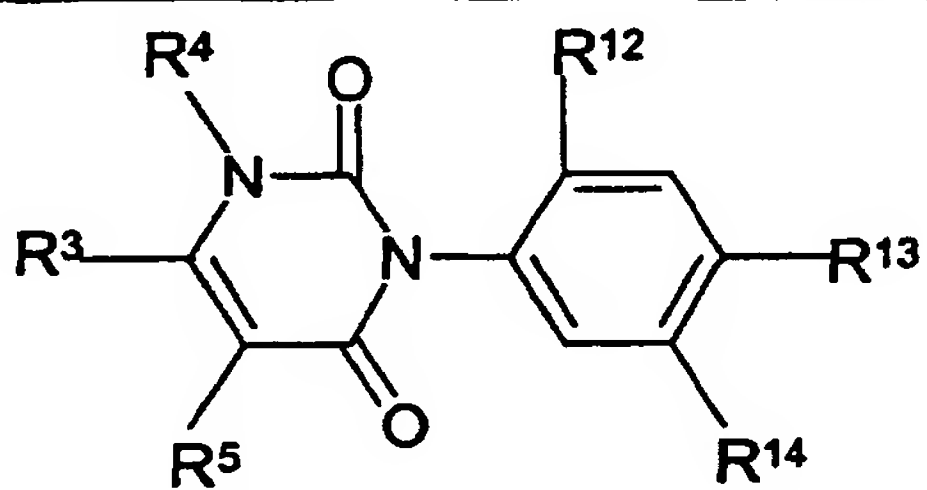
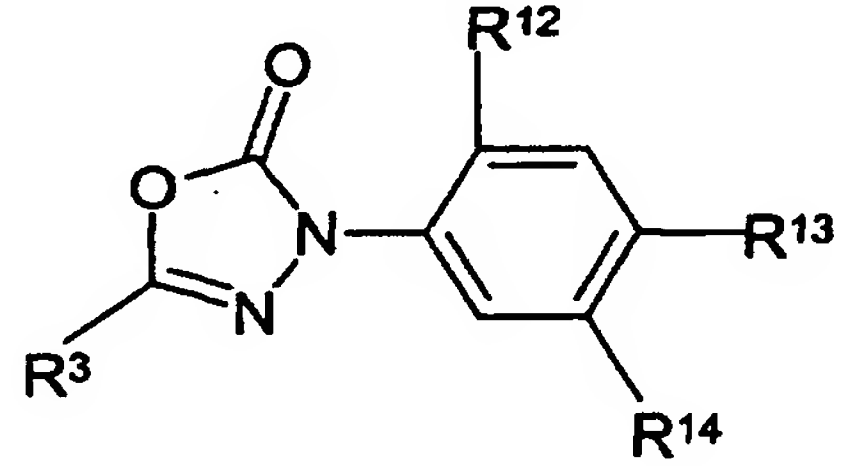
Die vorliegende Erfindung beinhaltet die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) in Form der freien Base oder eines Säureadditionssalzes. Säuren, die zur Salzbildung herangezogen werden können, sind anorganische Säuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, oder organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Malonsäure, Oxalsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure.

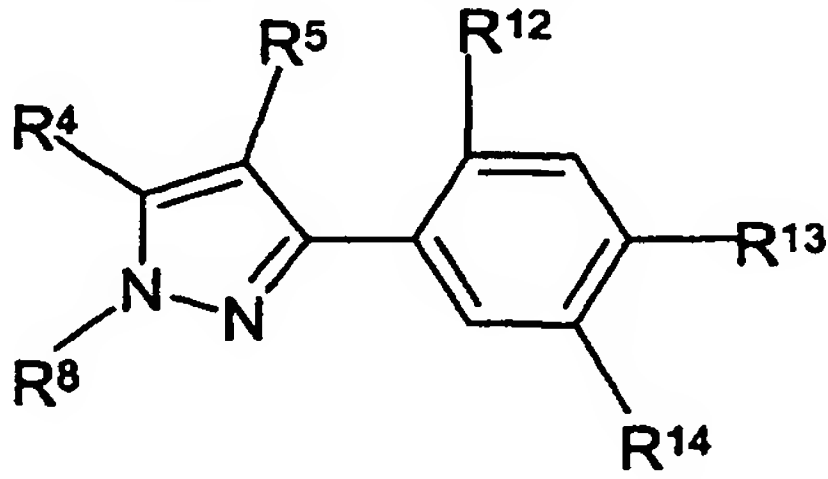
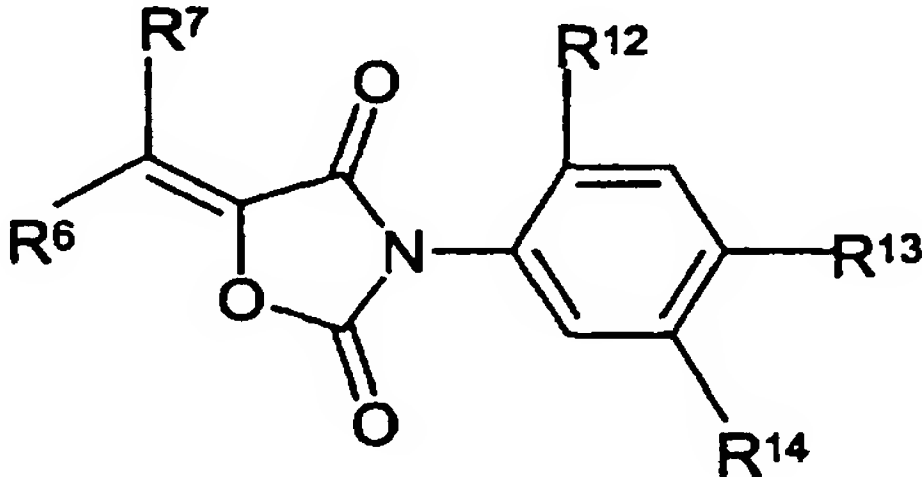
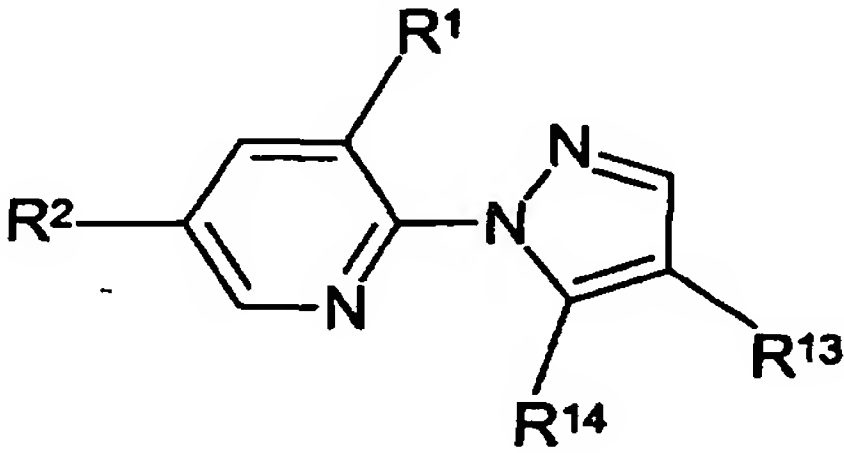
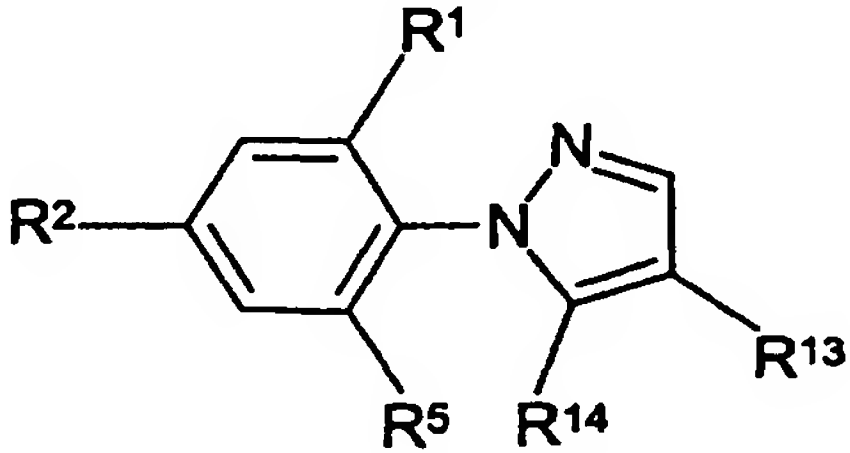
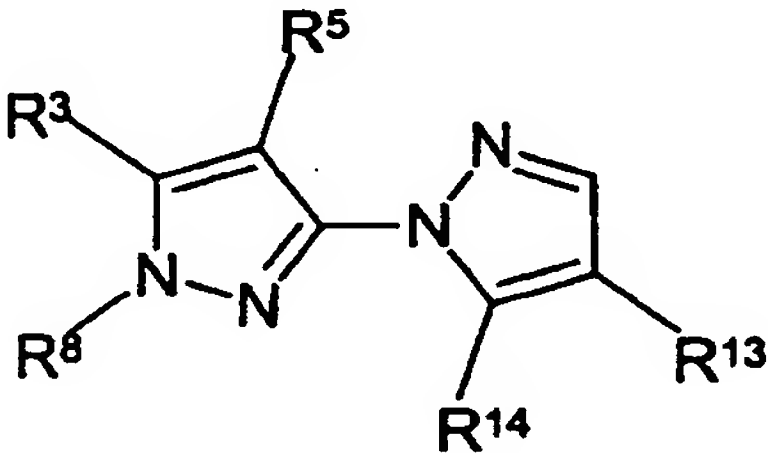
Die Verbindungen der Formel (I) weisen zum Teil ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome oder Stereoisomere an Doppelbindungen auf. Es können daher Enantiomere oder Diastereomere auftreten. Die Erfindung umfaßt sowohl die reinen Isomeren als auch deren Gemische. Die Gemische von Diastereomeren können nach gebräuchlichen Methoden, z. B. durch selektive Kristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln oder durch Chromatographie in die Komponenten aufgetrennt werden. Racemate können nach üblichen Methoden in die Enantiomeren aufgetrennt werden, so z. B. durch Salzbildung mit einer chiralen, enantiomerenreinen Säure, Trennung der diastereomeren Salze und Freisetzung der reinen Enantiomeren mittels einer Base.

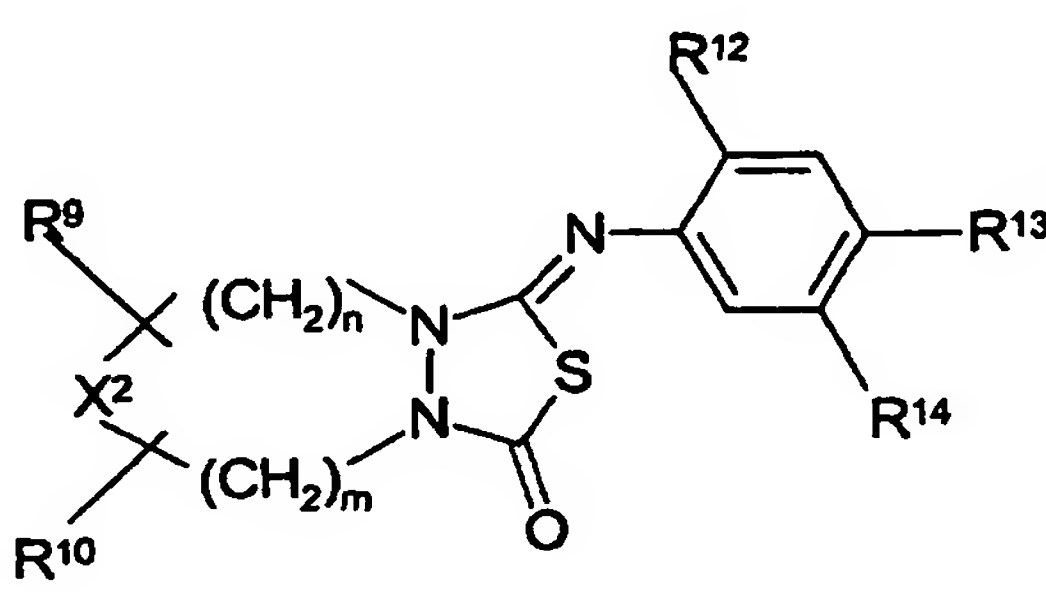
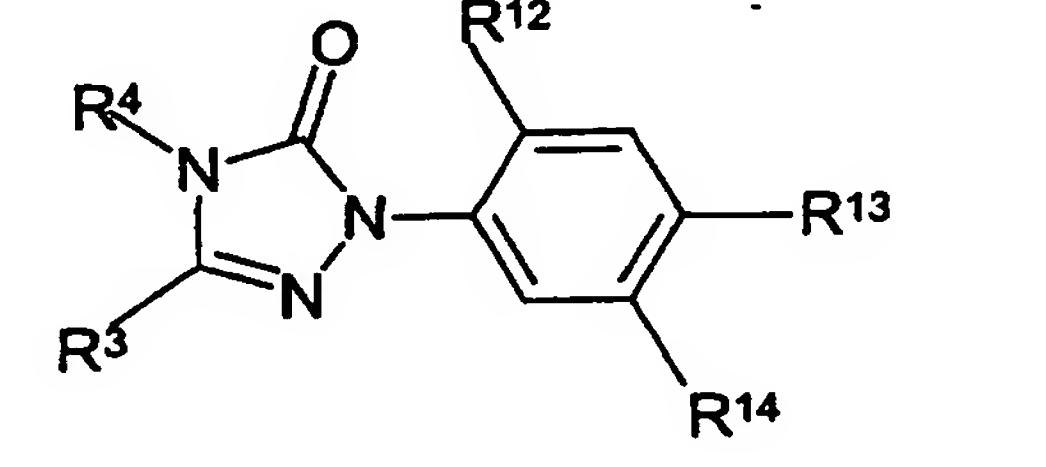
Bevorzugt als Komponente (A) ist Thidiazuron.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind bevorzugte Beispiele für Kombinationen W-V und die daraus sich ableitenden Stoffklassen aufgeführt:

Tabelle 1

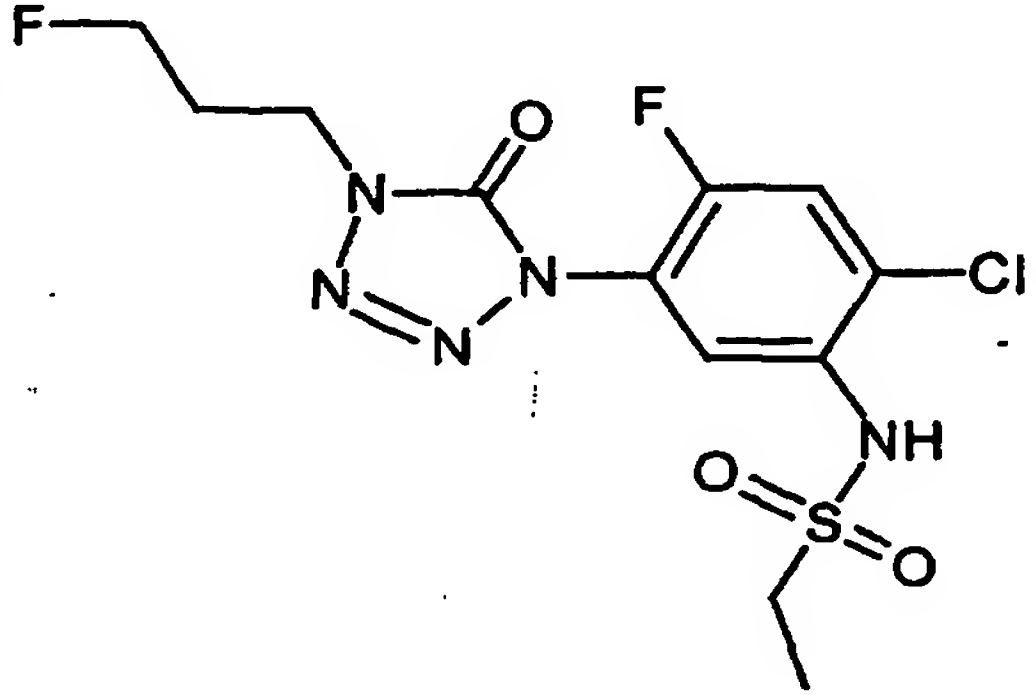
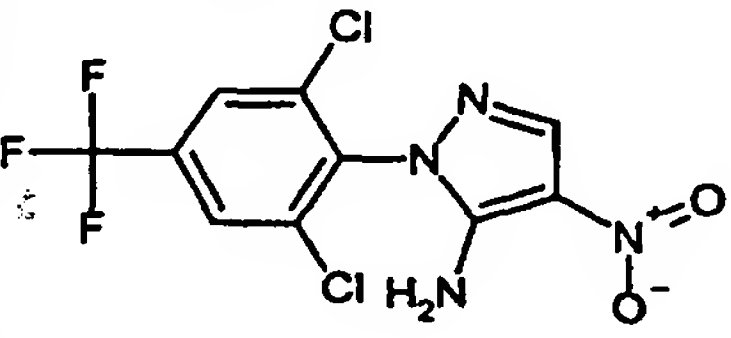
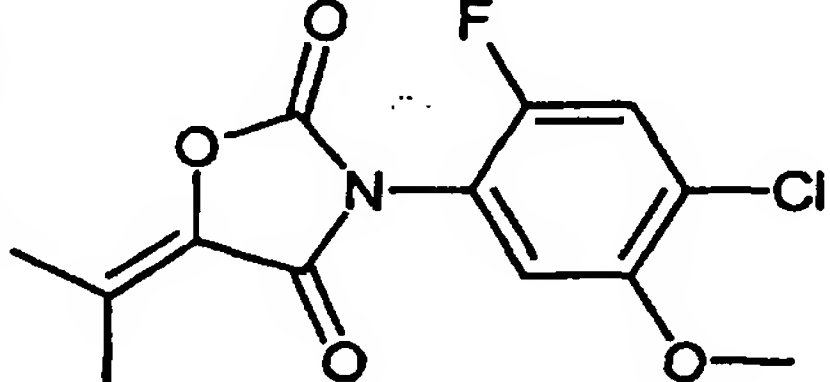
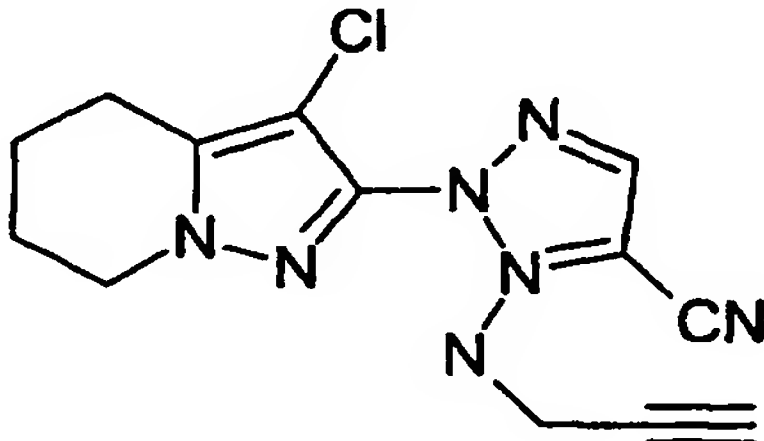
Formel	Strukturtyp	Kombinations-Muster W-V	Bezeichnung der Stoffklasse
(Ia)		W-1 / V-1	2-Phenylpyridine
(Ib)		W-2 / V-1	N-Phenyluracile
(Ic)		W-9 / V-1	3-Phenyl-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-one

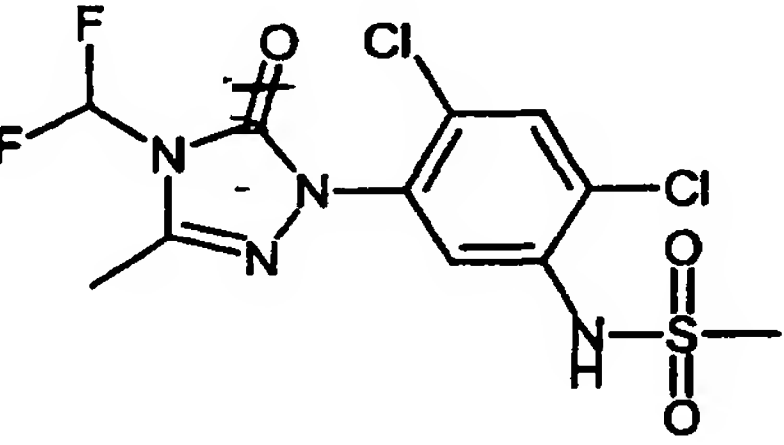
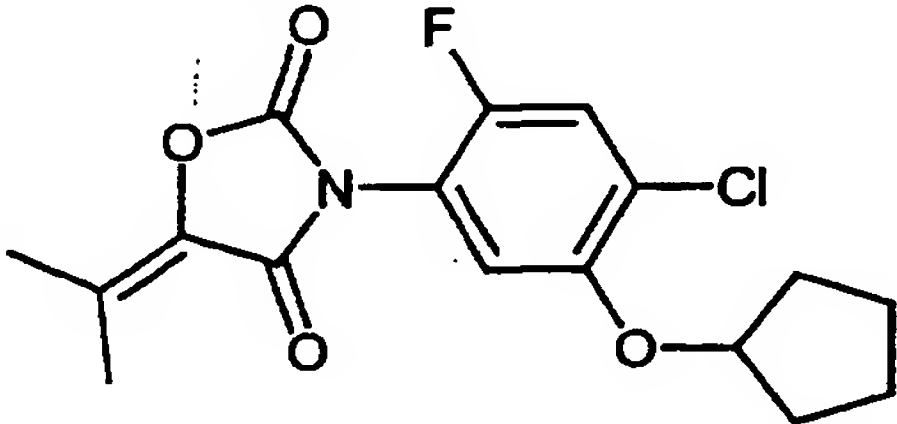
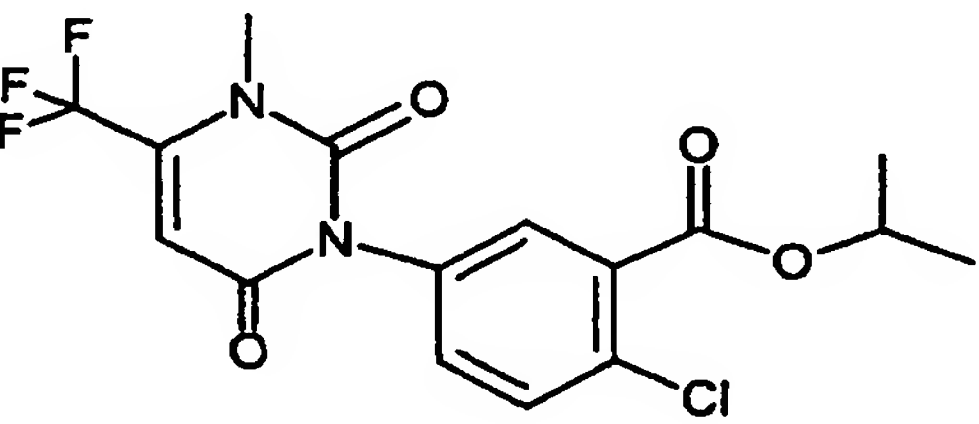
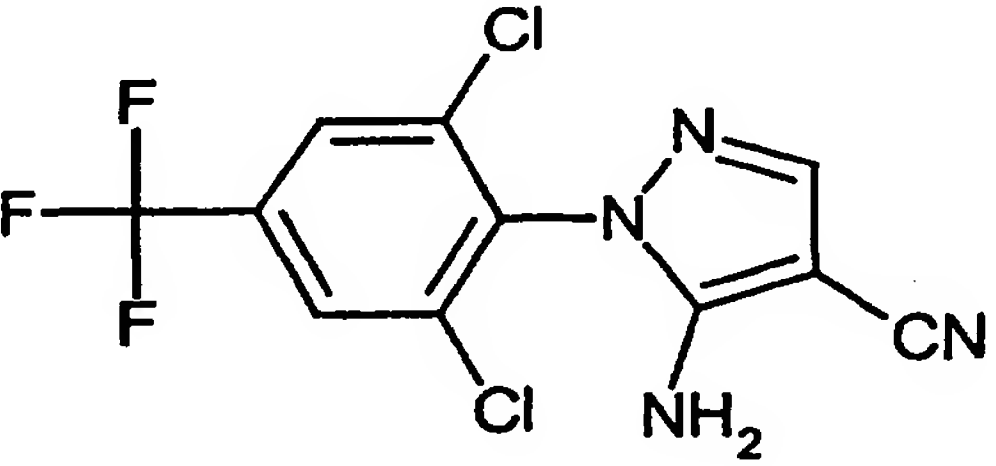
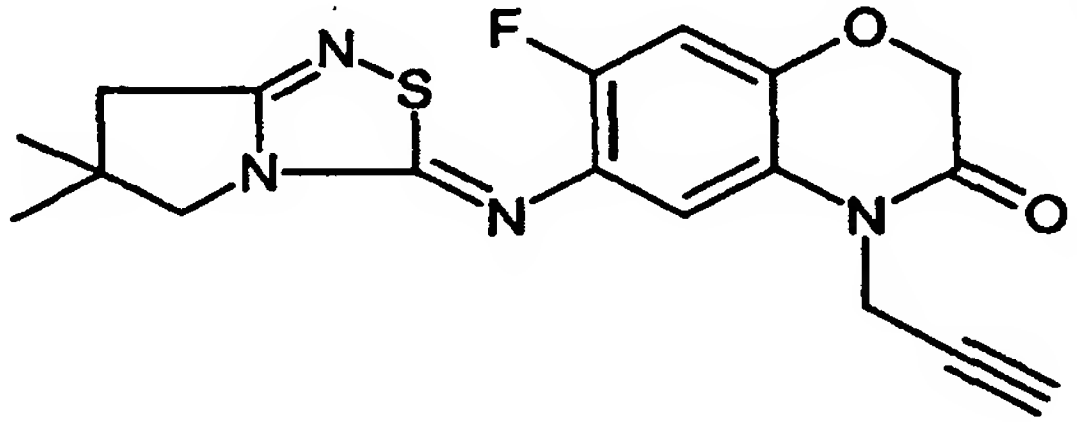
Formel	Strukturtyp	Kombinations-Muster W-V	Bezeichnung der Stoffklasse
(ld)		W-6 / V-1	3-Phenylpyrazole
(le)		W-7 / V-1	3-Phenyl-2,4-oxadiazolidindione
(lf)		W-1 / V-6	1-(2-Pyridyl)-pyrazole
(lg)		W-1 / V-6	1-Phenylpyrazole
(lh)		W-6 / V-6	1-(3-Pyrazolyl)-pyrazole

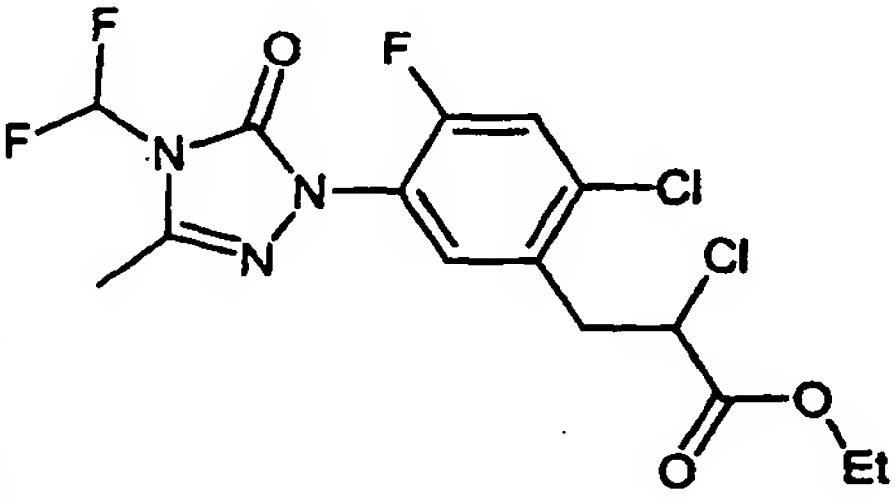
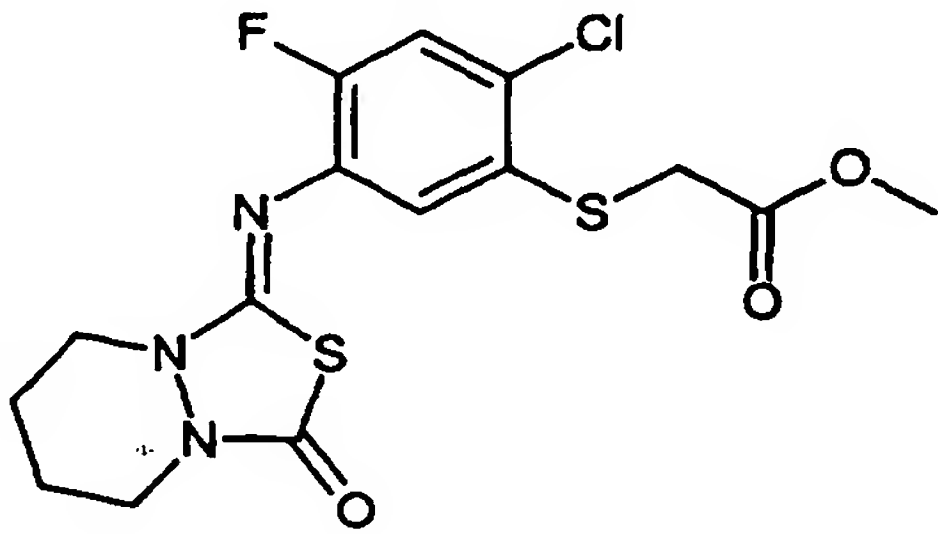
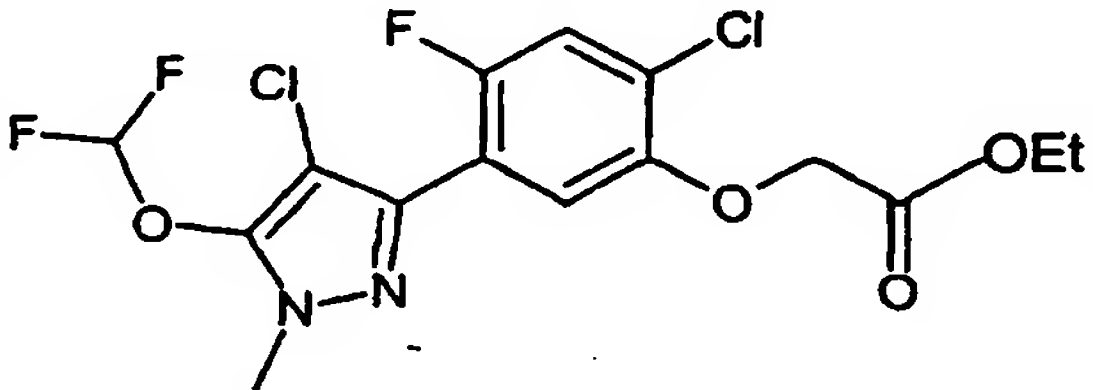
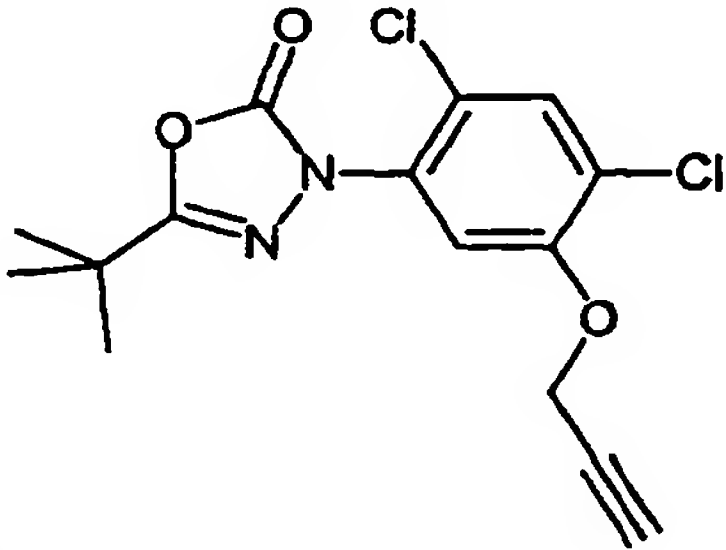
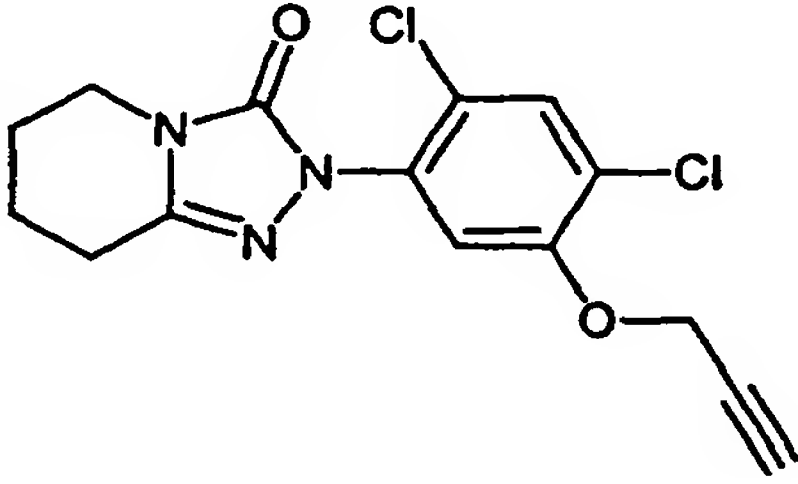
(li)		W-17 / V-1	5-Phenylimino-1,3,4-thiadiazolin-2-one
(lj)		W-8 / V-1	2-Phenyl-1,2,4-triazolin-3-one

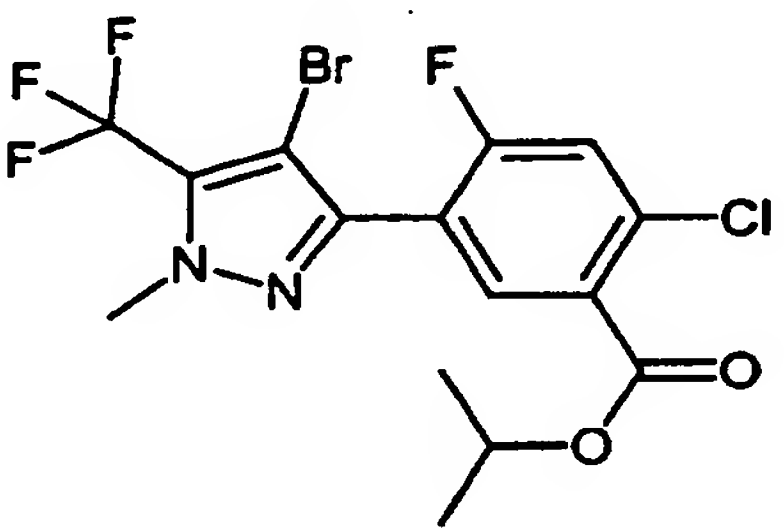
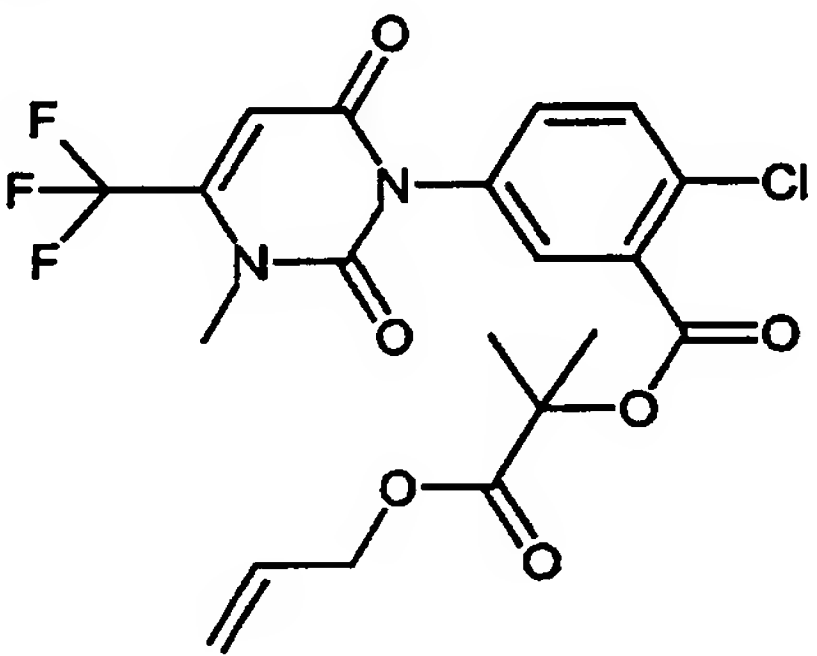
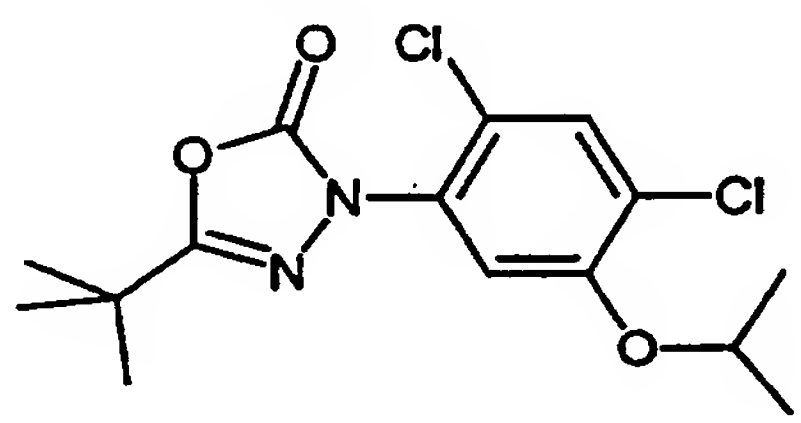
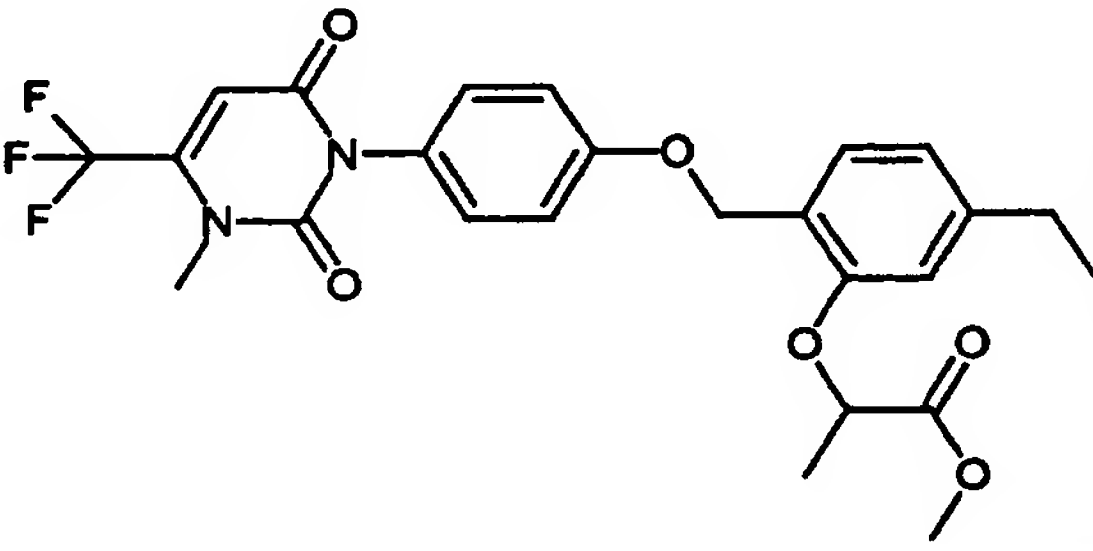
Besonders bevorzugt als Mischungspartner (B) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die nachfolgend in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen.

Tabelle 2

Strukturformel	Chemical Name bzw. Code-Nr.	Technische Beschreibung
	F-5231	WO 85/01939
	Nipyraclofen	EP-A-0 154 115
	KPP-300	WO 87/02357
	Pyrazogyl (vorgeschlagen) oder Pyraclonil (vorgeschlagen)	WO 94/08999

Strukturformel	Chemical Name bzw. Code-Nr.	Technische Beschreibung
	Sulfentrazone	GB-A 2 230 261
	Pentoxazone	WO 87/02357
	Flupropacil	CH 87-2330 WO 88/10254
	M&B-39279	GB-A 81-22146
	Thidiazimin	EP-A 0 311 135

Strukturformel	Chemical Name bzw. Code-Nr.	Technische Beschreibung
	Carfentrazone-ethyl	WO 90/02120
	Fluthiacet-methyl	US 4,885,023 EP-A 0 273 417
	Pyraflufen-ethyl	EP-A 0 361 114 JP-A 88-217164
	Oxadiargyl	DE-A 2 227 012
	Azafenidine	DE-A 2 801 429 US 5,332,718

Strukturformel	Chemical Name bzw. Code-Nr.	Technische Beschreibung
	Fluazolate	US 666109
	Butafenacil oder Fluobutracyl (vorgeschlagen)	WO 91/00278
	Oxadiazon	GB-A 1,110,500
	Benzfendizone (vorgeschlagen)	US 5,344,812

Die verwendeten Wirkstoffe (a. i.) sind bekannt und teilweise kommerziell erhältlich, beispielsweise Thidiazuron von der Firma AgrEvo, Deutschland, Diuron von der Firma Griffin, USA, Carfentrazone-ethyl von der Firma FMC, USA, Fluthiacet-methyl von den Firmen Ihara/Kumiai, Japan und Novartis, Schweiz und Pyraflufen-ethyl von der Firma Nihon Nohyako.

Die Wirkstoffe sind mit Angaben zu Herstellung, Mischung und Handhabung beispielsweise in "The Pesticide Manual" (s. o.) beschrieben.

Mischungen von Thidiazuron und Diuron sind kommerziell erhältlich (AgrEvo, Deutschland). Solche Mischungen sind beispielsweise in US-A 4,613,354 beschrieben.

Ganz besonders bevorzugt als Komponente (B) sind Fluthiacet-methyl, Pyraflufenethyl und Carfentrazone-ethyl.

Die Kombination der Wirkstoffe kann in an sich üblicher Weise eingesetzt werden, entweder durch Sprühapplikation einer aus Einzelformulierungen der Wirkstoffe im Tankmix hergestellten Spritzbrühe oder einer durch Verdünnen mit Wasser aus einer Mischformulierung der Wirkstoffe hergestellten Spritzbrühe. Für die Applikation kommen vor allem

solche Methoden in Frage, die für die Anwendung der Einzelwirkstoffe üblich sind und eine gemeinsame Applikation ermöglichen.

Die Applikation kann prinzipiell auch durch aufeinanderfolgende Applikationen der Einzelwirkstoffe erfolgen, wobei der mögliche Zeitabstand in einfachen Vorversuchen ermittelt werden kann. Bevorzugt ist jedoch die gemeinsame Applikation. Die Wirkstoffe können gegebenenfalls auch in Kombination mit weiteren Pflanzenschutzmittelwirkstoffen eingesetzt werden.

Bei gleicher Wirkung ist die Aufwandmenge eines Einzelwirkstoffs in der Kombination im Vergleich zur Aufwandmenge des betreffenden Einzelwirkstoffes bei alleiniger Anwendung wesentlich verringert. Die optimale Wahl des Gewichtsverhältnisses und der Aufwandmengen ist beispielsweise vom Entwicklungsstadium, von Umweltfaktoren und Klimabedingungen oder auch von der Art gegebenenfalls zusätzlich eingesetzter Pflanzenschutzmittelwirkstoffe abhängig.

Die Aufwandmenge für die Komponente (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 500 g/Wirkstoff (= a. i.)/ha. Für Thidiazuron liegt sie bevorzugt im Bereich von 10 bis 500 g a. i./ha, besonders bevorzugt 10 bis 300 g a. i./ha, ganz besonders bevorzugt 20 bis 200 g a. i./ha, insbesondere 20 bis 150 g a. i./ha.

Bei Thidiazuron/Diuron Mischungen (typischerweise im Gewichtsverhältnis 2 : 1) liegt die Aufwandmenge vorzugsweise bei 10 bis 500 g a. i./ha, besonders bevorzugt 15 bis 300 g a. i./ha, ganz besonders bevorzugt 15 bis 220 g a. i./ha, insbesondere bei 30 bis 150 g a. i./ha.

Die Aufwandmengen für die Komponente (B) können je nach Wirkstoff in weiten Grenzen variieren und liegen im allgemeinen zwischen 0,1 und 1000 g a. i./ha, d. h. sie betragen vorzugsweise 1/2 bis 1/40 der jeweils empfohlenen herbiziden Aufwandmenge.

Für die Komponente (B) sind als Aufwandmengen beispielsweise bevorzugt:

a) Fluthiacet-methyl:

0,1–3,0 g a. i./ha, besonders bevorzugt 0,2–1,0 g a. i./ha (d. h. weniger als ein Drittel der für die Anwendung als Defoliant beschriebenen Menge);

b) Pyraflufen-ethyl:

0,2–5 g a. i./ha, besonders bevorzugt 0,5–1 g a. i./ha;

c) Carfentrazone-ethyl:

5–50 g a. i./ha, besonders bevorzugt 10–30 g a. i./ha.

Die Gewichtsverhältnisse der Komponenten (A) : (B) können in weiten Grenzen variieren, sie liegen in der Regel zwischen 1 : 0,001 und 1 : 2, vorzugsweise 1 : 0,001 und 1 : 1,5, besonders bevorzugt 1 : 1,003 und 1 : 1, ganz besonders bevorzugt 1 : 0,005 und 1 : 0,5.

Bevorzugt beträgt das ungefähre Verhältnis (A) : (B)

beispielsweise für Fluthiacet-methyl:

1 : 0,005–1 : 0,05, insbesondere

1 : 0,01–1 : 0,02 oder für (B) 1/30 der herbiziden Aufwandmenge,

Pyraflufen-ethyl:

1 : 0,01–1 : 0,1, insbesondere

1 : 0,02–1 : 0,04 oder für (B) 1/10 der herbiziden Aufwandmenge,

Carfentrazone-ethyl:

1 : 0,1–1 : 1, insbesondere

1 : 0,15–1 : 0,5 oder für (B) 1/3 der herbiziden Aufwandmenge.

Die als Defolianten wirkenden Mittel enthalten neben den Kombinationen aus den Wirkstoffen (A) und (B) weitere, vorzugsweise übliche Formulierungshilfsmittel.

Die erfindungsgemäßen Mischungen und deren Einzelwirkstoffe können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispersierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV (ultralow-volume)-Formulierungen, Mikrokapseln und WSBs (water soluble bags).

Die einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und beispielsweise beschrieben in: Winnacker Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade von Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel, wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe, sind ebenfalls bekannt und beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2nd Ed., Interscience, N. Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen Pflanzenschutzmitteln, wie Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Fungiziden, Safenern, anderen Wachstumsregulatoren und/oder Düngemitteln herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z. B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, polyoxethylierte Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, 5 dibutyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsaures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die Wirkstoffe beispielsweise in üblichen Apparaturen, wie Hammermühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen, feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen der Wirkstoffe in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen, oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren, wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z. B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester, wie Polyoxyethylensorbitanfettsäureester. 15 ster.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen der Wirkstoffe mit fein verteilten festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde. Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Öl-basis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

Emulsionen, z. B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

Granulate können entweder durch Verdüsen der Wirkstoffe auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsäurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können die Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise – gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln – granuliert werden.

Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffe der Formel (A) und/oder (B).

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 35 90 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten z. B. 1 bis 80, meist 5 bis 60 Gew.-% an Wirkstoff. Versprühbare Lösungen beispielsweise 0,05 bis 80, meistens 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, meistens zwischen 10 und 80 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in Mischungsformulierungen oder im Tank-Mix sind beispielsweise auch bekannte Wirkstoffe einsetzbar, wie sie z. B. in Weed Research 26, 441–445 (1986), oder "The Pesticide Manual", 11. Auflage, 1997 und dort zitierter Literatur beschrieben sind.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser, und anschließend auf die Pflanzen appliziert. Dies schließt auch spezielle Applikationsvarianten ein, wie sie im Baumwollanbau üblich sind, z. B. die Applikation per Flugzeug. Staubbörmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen bzw. Mittel erfolgt, vorzugsweise in geeigneten Nutzpflanzenkulturen, wie Baumwolle, Sonnenblumen oder Kartoffeln. Besonders bevorzugt ist die Verwendung in Baumwollkulturen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Bewirkung des Blattabwurfs bei Pflanzen wird vorzugsweise bei Nutzpflanzen, wie Baumwolle, Sonnenblumen oder Kartoffeln, besonders bevorzugt bei Baumwollpflanzen angewendet.

Selbstredend können die Mischungen bzw. Mittel und das Verfahren auch zur Behandlung gentechnisch veränderter (transgener) Pflanzen, vorzugsweise Nutzpflanzen, besonders bevorzugt Baumwolle, verwendet werden, wobei solche Pflanzen ein oder mehrere Fremdgene beispielsweise zur Erzielung von Insektizid- und/oder Herbizidresistenzen enthalten.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einzuschränken.

Beispiele

1. Bonitierung der Wirkung und Bewertung des Synergismus

Die Wirkung an den Pflanzen wird nach dem Blattausfall gemäß einer Skala von 0 bis 100% bewertet:
0% = keine erkennbare Wirkung im Vergleich zur unbehandelten Pflanze;

100% = alle Blätter abgefallen.

Eine Beurteilung des Synergismus bei den hier eingesetzten Wirkstoffen muß die stark unterschiedlichen Aufwandmengen der Einzelwirkstoffe berücksichtigen. Es ist somit nicht sinnvoll, die Wirkungen der Wirkstoffkombinationen und die der Einzelwirkstoffe jeweils bei gleichen Aufwandmengen zu vergleichen. Die erfindungsgemäß einzusparenden Wirkstoffmengen werden durch die überadditive Wirkungssteigerung bei Einsatz der kombinierten Aufwandmengen bzw. durch die Verringerung der Aufwandmengen beider Einzelwirkstoffe beim kombinierten Einsatz im Vergleich zu den Aufwandmengen der Wirkstoffen bei Einzelapplikation bei jeweils gleicher Wirkung erkennbar.

In allen Fällen wird bei den Kombinationen zwischen dem errechneten und dem gefundenen Wirkungsgrad unterschieden. In der Mehrzahl der Fälle ist die synergistische Wirkungssteigerung so hoch, daß die Wirkung der Kombination deutlich die formale (zahlenmäßige) Summe der Wirkungen der Einzelstoffe übersteigt. Eine derart hohe Wirkungssteigerung ist aufgrund der bekannten Wirkungen der Einzelwirkstoffe keinesfalls zu erwarten gewesen.

Der theoretisch zu erwartende Wirkungsgrad einer Kombination kann näherungsweise nach der Formel von S. R. Colby abgeschätzt werden (vgl. "Calculation of synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds 15 (1967), Seiten 20-22).

Diese Formel lautet für Zweierkombinationen:

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

wobei

X = % Wirkung durch A bei x kg/ha Aufwandmenge;

Y = % Wirkung durch B bei y kg/ha Aufwandmenge;

E = die zu erwartende Wirkung durch A+B bei x+y kg/ha.

Ist die tatsächliche Wirkung größer als die rechnerisch zu erwartende, so ist die Wirkung der Kombination mehr als additiv, d. h. es liegt ein synergistischer Wirkungseffekt vor.

2. Wirkung als Defoliant

2.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Baumwollsaamen werden in einer Tiefe von 1 cm ausgesät und in einer Klimakammer (14 h Licht, Temperatur Tag: 25°C, Nacht 18°C) bis zum 8-10 Blattstadium angezchtet. Die Applikation erfolgte mit einem Overhead-Laborsprayer mittels einer Combijet-Düse in einer Menge von 300 l/ha.

2.2. Tabelle 1

Mischungen mit Fluthiacet-methyl

Nr.	Wirkstoff(kombination)	Dosis G/ha	Wirkung in %	
			4 Tage	5 Tage
1.	Thidiazuron* (TDZ)	25	5	24
2.	Fluthiacet-methyl (Flu.)	0,25	0	0
3.	Fluthiacet methyl	0,5	5	14
4.	TDZ + Flu.	25 + 0,25	48	81
5.	TDZ + Flu.	25 + 0,5	57	81

* @Dropp 50 WP

2.3. Tabelle 2

Mischungen mit Pyraflufen-ethyl

Nr.	Wirkstoff(kombination)	Dosis g/ha	Wirkung in %	
			3Tage	5 Tage
1.	Thidiazuron* (TDZ)	25	4	17
2.	Pyraflufen-ethyl (Pyra.)	1	0	0
3.	Pyrafluofen-ethyl	2	0	0
4.	TDZ + Pyra.	25 + 1	13	17
5.	TDZ + Pyra.	25 + 2	25	25

* @Dropp 50 WP

Mischungen mit Carfentrazone-ethyl

Nr.	Wirkstoff(kombination)	Dosis g/ha	Wirkung in %	
			10 Tage	20 Tage
1.	Thidiazuron* (TDZ)	80	0	8
2.	Carfentrazone-ethyl (Carf.)	25	0	5
3.	TDZ + Carf.	80 + 25	0	30

* ®Dropp 50 WP

Tabelle 3.2

Mischungen mit Carfentrazone-ethyl

Nr.	Wirkstoff(kombination)	Dosis g/ha	Wirkung in %	
			6 Tage	9 Tage
1.	Thidiazuron* (TDZ)	25	29	52
2.	Carfentrazone-ethyl (Carf.)	1,5	29	29
3.	TDZ + Carf.	25 + 1,5	71	81

* ®Dropp 50 WP

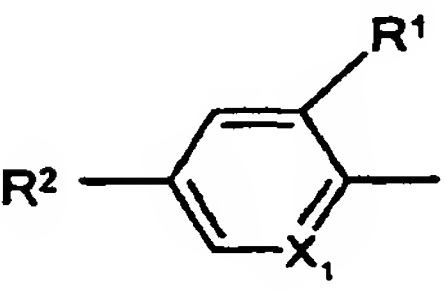
Die Versuche belegen klar einen synergistischen Effekt.

Patentansprüche

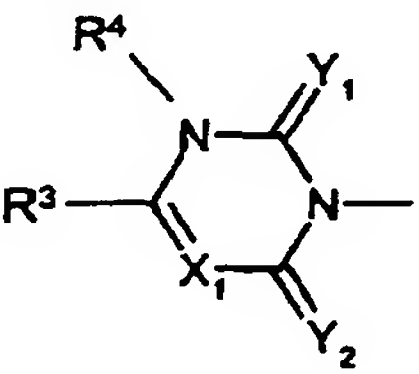
1. Verwendung einer Mischung, enthaltend
(A) Thidiazuron oder Thidiazuron und Diuron und
(B) ein oder mehrere PPO-Inhibitoren der Formel (I),

W-V (I),

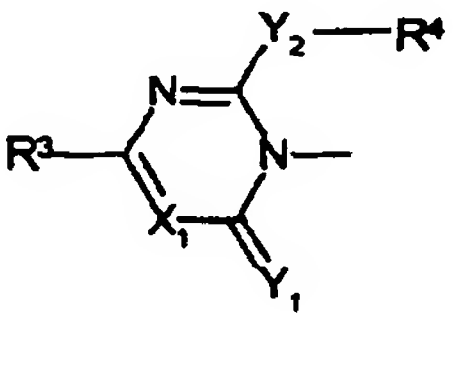
zur Bewirkung des Blattabwurfs von Pflanzen,
wobei die Symbole in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:
W ist eine cyclische Gruppe W-1 bis W-23



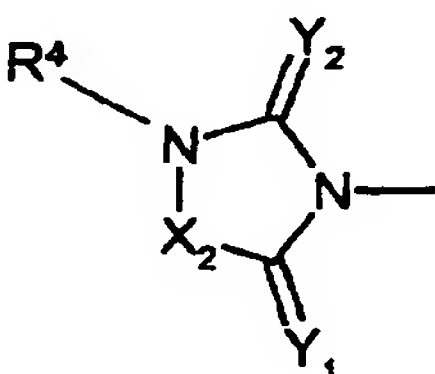
W-1



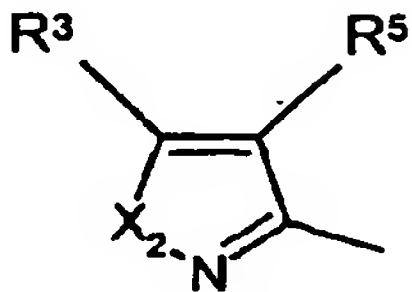
W-2



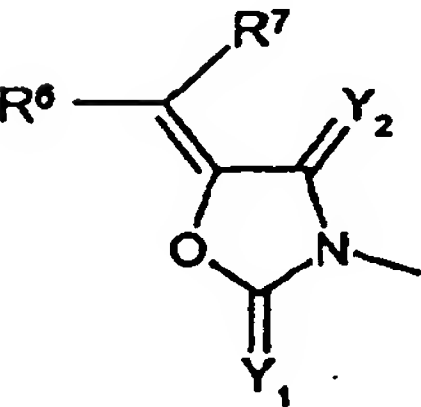
W-4



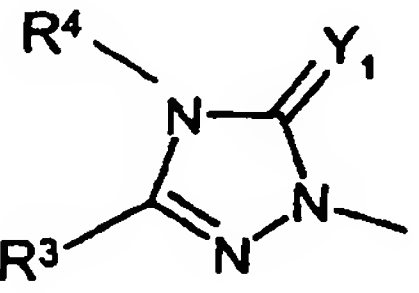
W-5



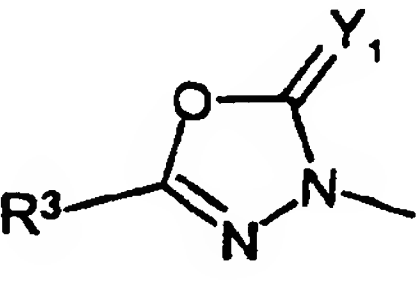
W-6



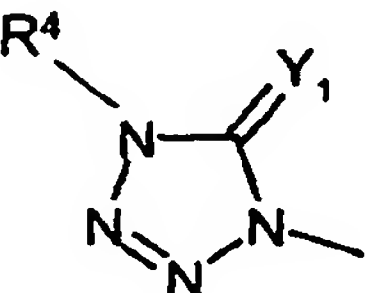
W-7



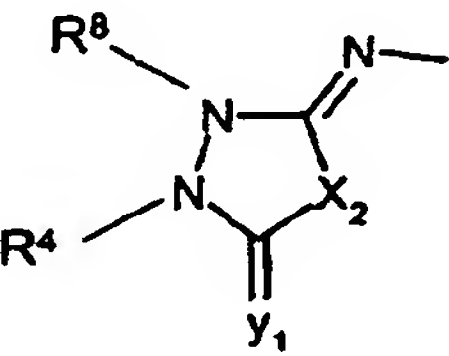
W-8



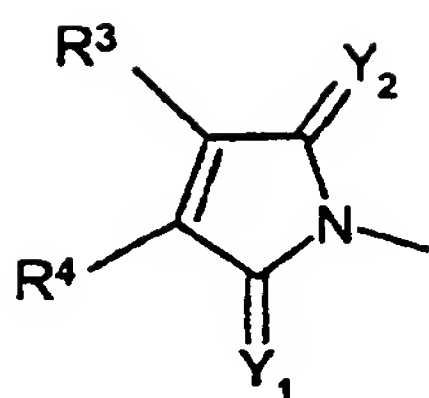
W-9



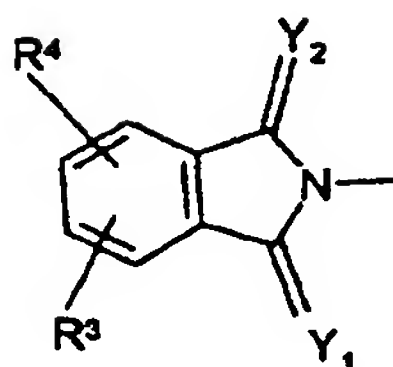
W-10



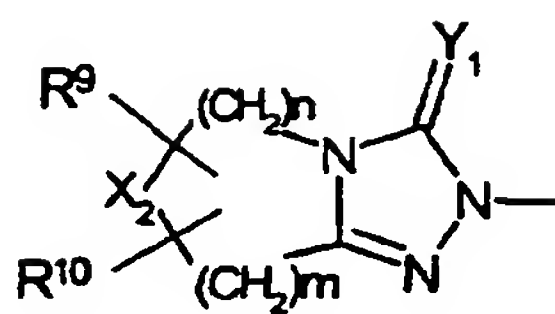
W-11



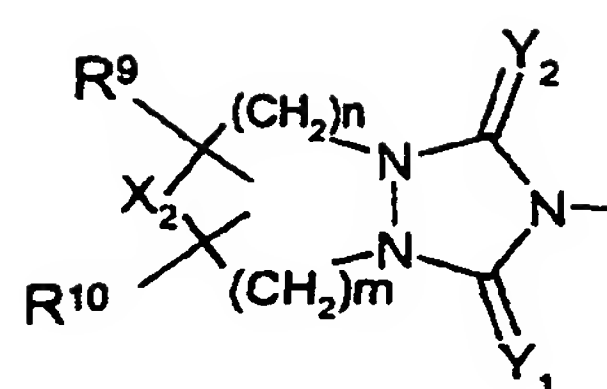
W-12



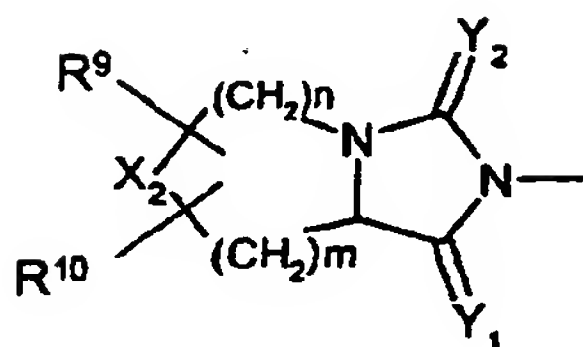
W-13



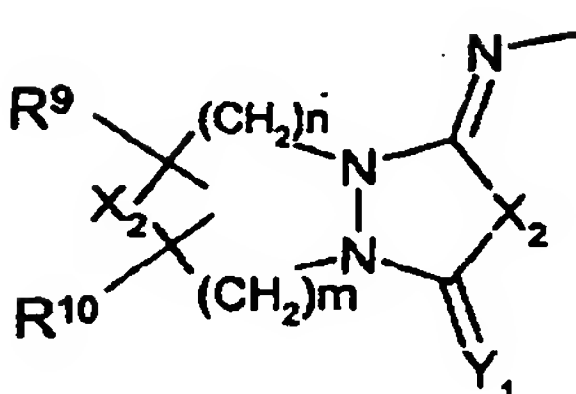
W-14



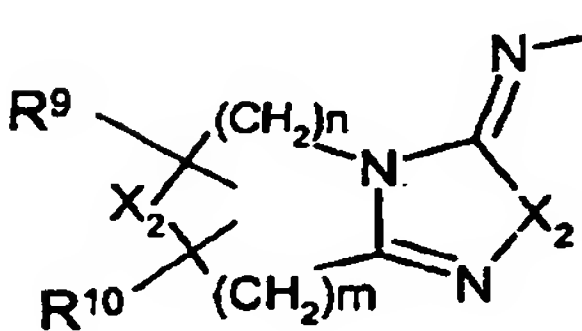
W-15



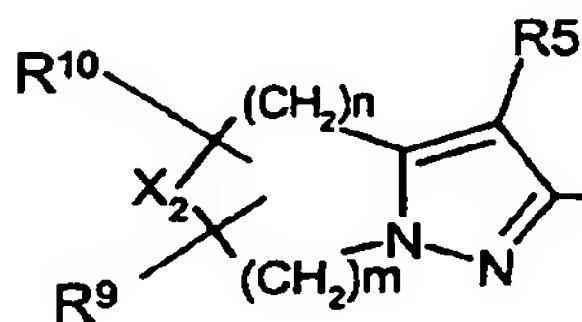
W-16



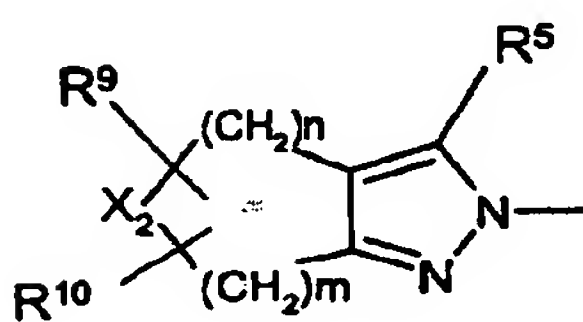
W-17



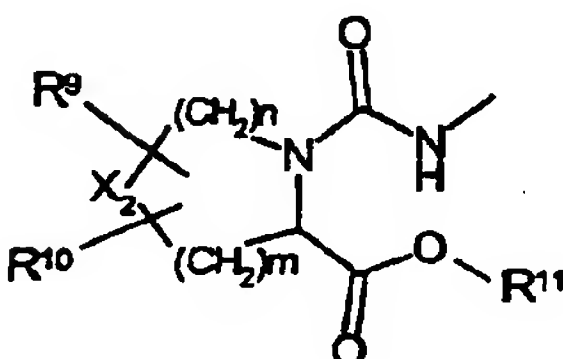
W-18



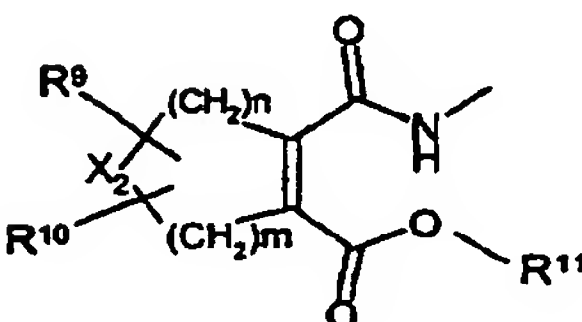
W-19



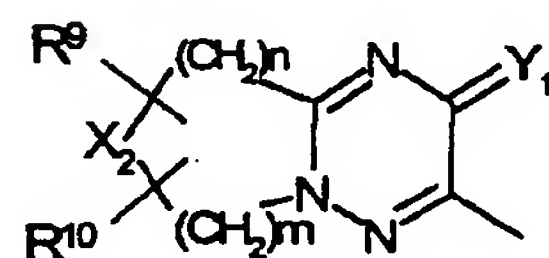
W-20



W-21

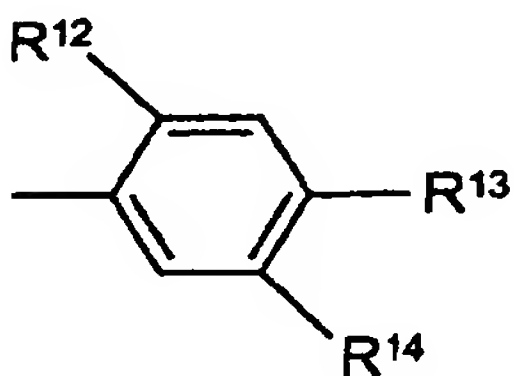


W-22

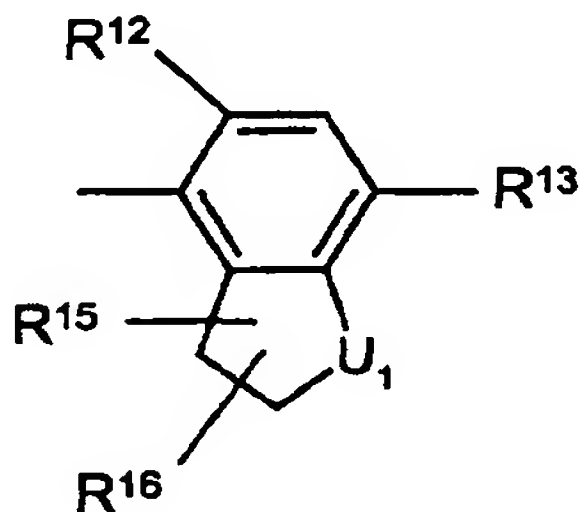


W-23

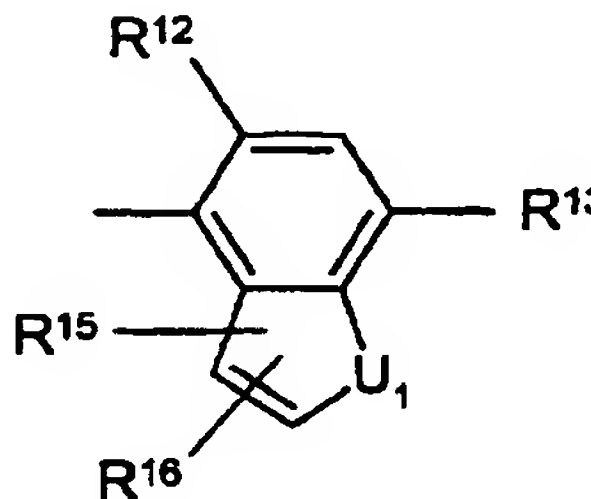
V ist eine der Gruppen V-1 bis V-11



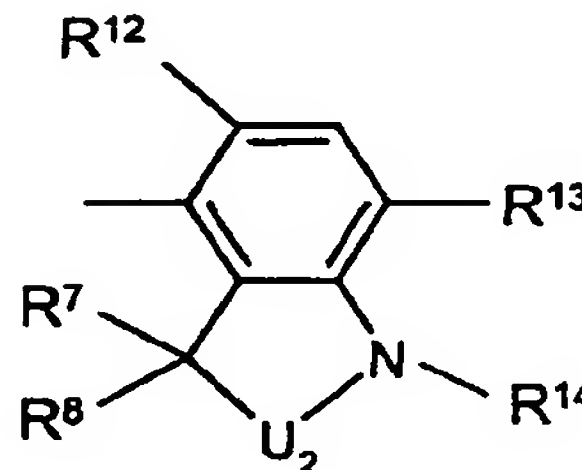
V-1



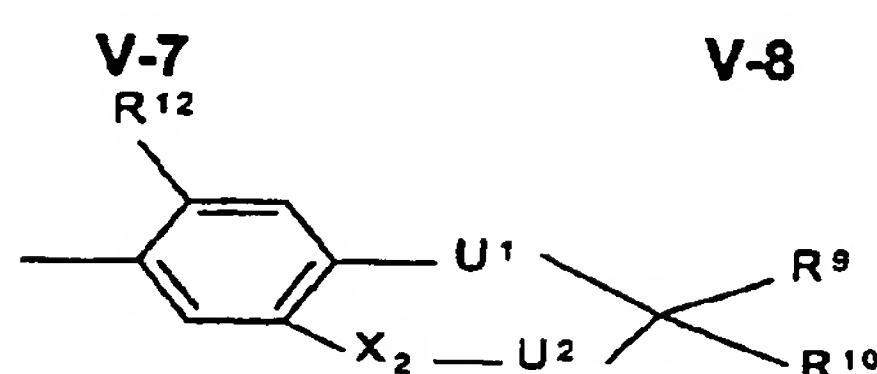
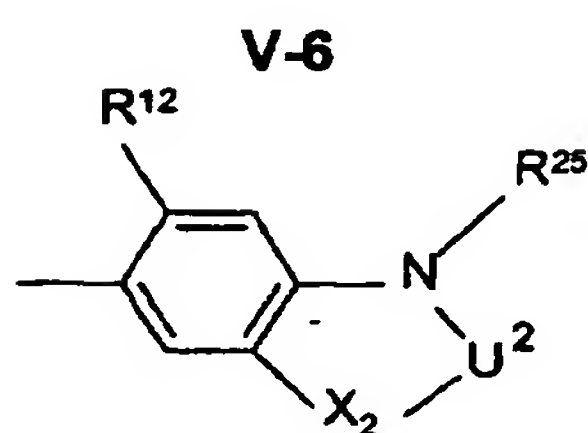
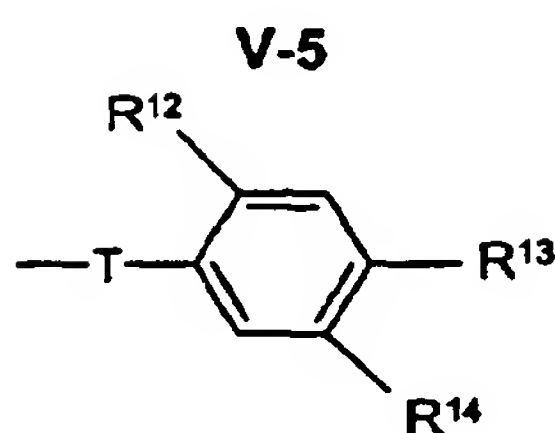
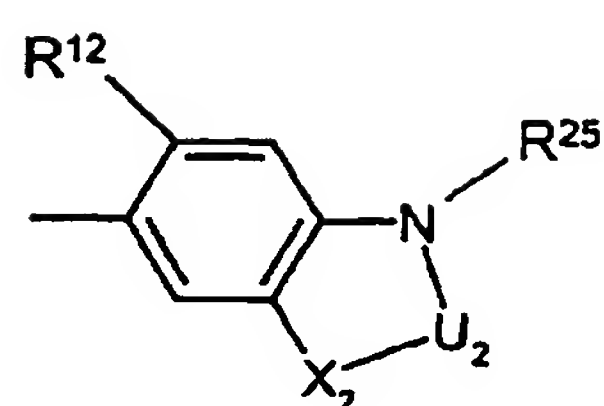
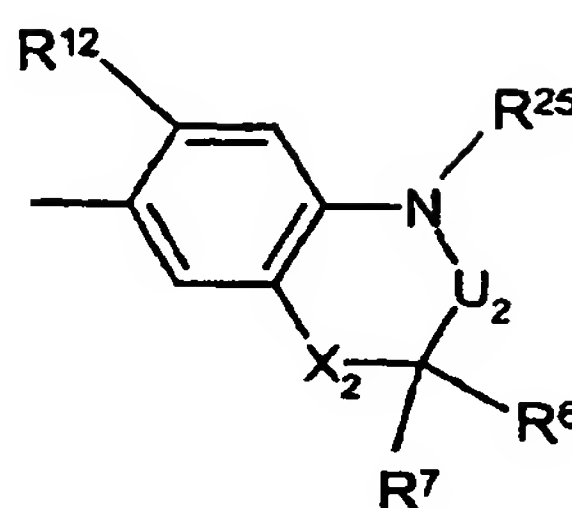
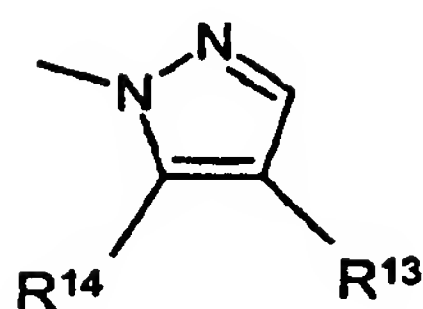
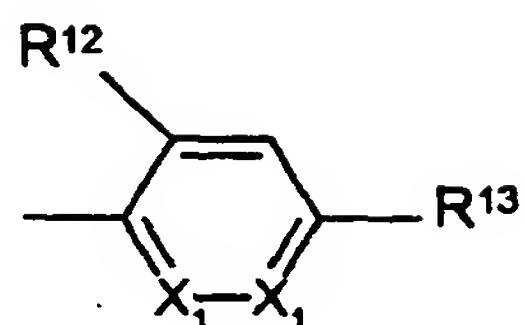
V-2



V-3



V-4



V-9

V-10

V-11

R¹ ist Wasserstoff oder Halogen;

R² ist Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy oder Halogenalkyl;

R³ ist Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkyl-S(O)_n-, Dialkylamino, Alkylamino, Amino oder Halogen;

R⁴ ist Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl, Formyl, Alkyl-CO- oder Amino;

R⁵ ist Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl oder Nitro;

R⁶ ist Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl;

R⁷ ist Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl;

R⁸ ist Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl oder Halogenalkynyl;

R⁹ ist Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Alkoxy-carbonyl, Halogenalkoxy-carbonyl oder Amino;

R¹⁰ ist Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Alkoxy-carbonyl, Halogenalkoxy-carbonyl oder Amino; R¹¹ ist Wasserstoff oder Alkyl;

R¹² ist Wasserstoff, Alkyl oder Halogen;

R¹³ ist Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano, Nitro, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Alkoxy-carbonyl, -(C=O)NH₂, -(C=S)NH₂, Hydroxy, Acyloxy, substituiertes Phenyl, substituiertes Phenoxy, substituiertes Benzyl oder substituiertes Benzyl-oxo;

R¹⁴ ist Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkoxyalkyl, Alkenyl, Halogenalkoxyalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Alkynyloxy, Halogenalkynyloxy, Halogen, -O-COR¹⁵, OH, S(O)_nR¹⁵, COR¹⁷, CONR¹⁸R¹⁹, CO₂R²⁰, -(CR⁶R⁷)_n-CO₂R²⁰, CHR²¹=CR²²CO₂R²⁰, CN, CR¹¹(X¹R²³)(X²R²⁴), -NR¹¹-(CR⁶R⁷)_n-CO₂R²⁰, O-(CR⁶R⁷)_n-CO₂R²⁰, -S(O)_n-CHR²¹=CR²²-C(O)NR¹⁶R¹⁷, (CR⁶R⁷)_nCONR¹⁶R¹⁷-(CR⁶R⁷)_n-CO₂R²⁰, NO₂, NR¹⁶R¹⁷, NR²⁴SO₂R¹⁵ oder NR²³COR¹⁵;

R¹⁵ ist Wasserstoff, M, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder Halogen;

R¹⁶ ist Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder Halogen;

R¹⁷ ist Wasserstoff, OH, OM, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl, Alkoxyalkyl oder Halogenalkoxyalkyl;

R¹⁸ ist Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl oder Halogenalkynyl;

R¹⁹ ist Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder

R¹⁸ und R¹⁹ bilden gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen 5-, 6- oder 7-Ring;

R²⁰ ist Wasserstoff, M, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkoxyalkyl oder -(CR⁶R⁷)_n-CO₂R¹⁵;

R²¹ ist Wasserstoff, Alkyl, Halogen oder CN;

R²² ist Wasserstoff, Alkyl, Halogen oder CN;

R²³ ist Wasserstoff oder Alkyl;

R²⁴ ist Wasserstoff, Alkyl oder

R²³ und R²⁴ sind gemeinsam ein gegebenenfalls substituiertes oder auch unsubstituiertes 5-, 6- oder 7-Ringacetal oder -thioacetal;

R²⁵ ist Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl, Carbamoyl oder Thiocarbamoyl;

M ist ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumion;

X₁ ist gleich oder verschieden C-R⁵ oder N;

X₂ gleich oder verschieden CR²R⁶, O, -S(O)_n-, NR²⁵;

Y₁ O oder S;

Y_2 O oder S;

n, m 0, 1 oder 2;

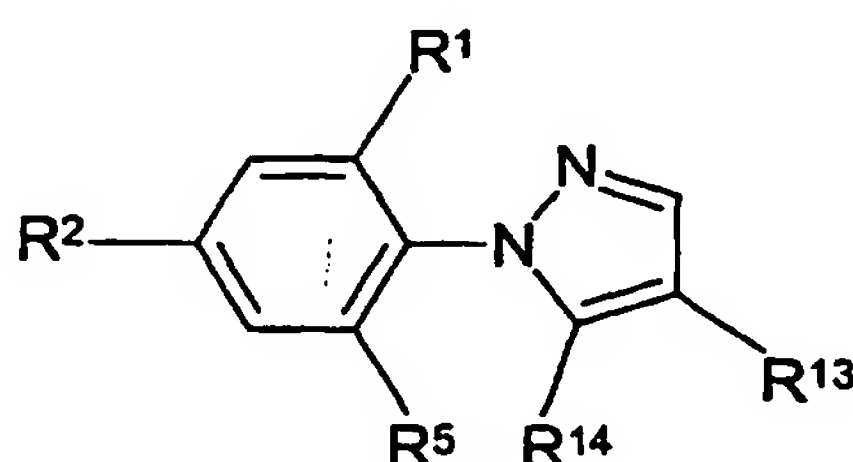
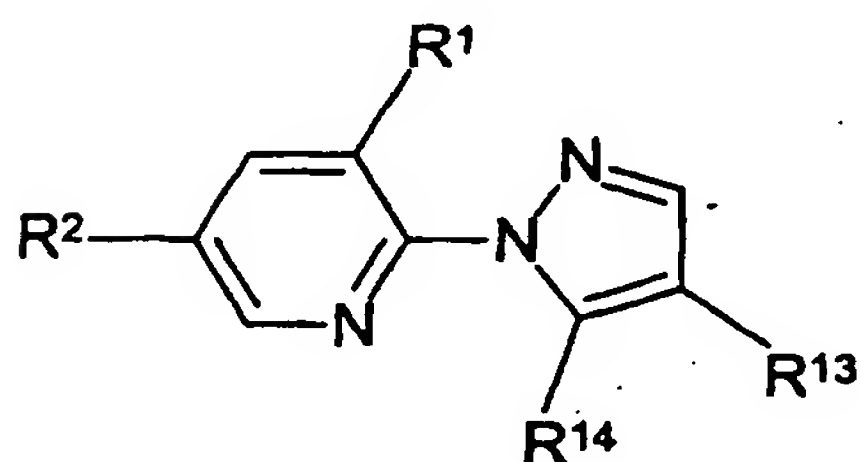
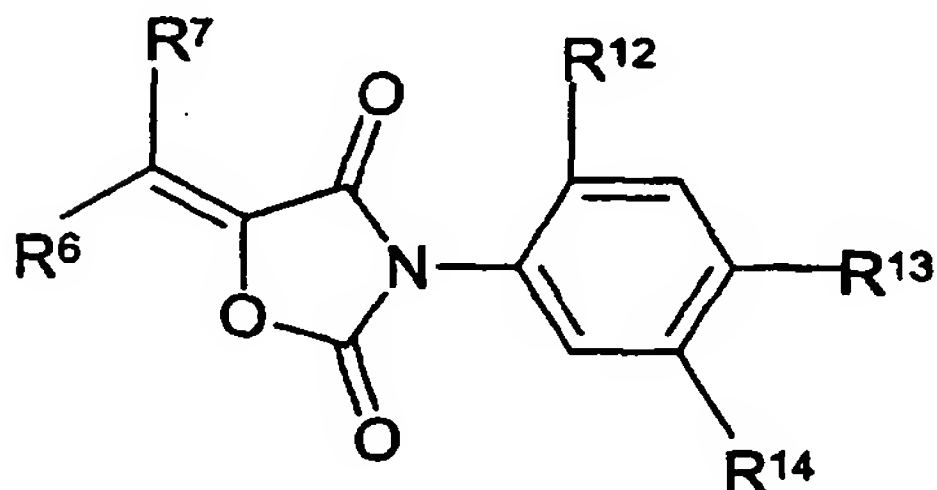
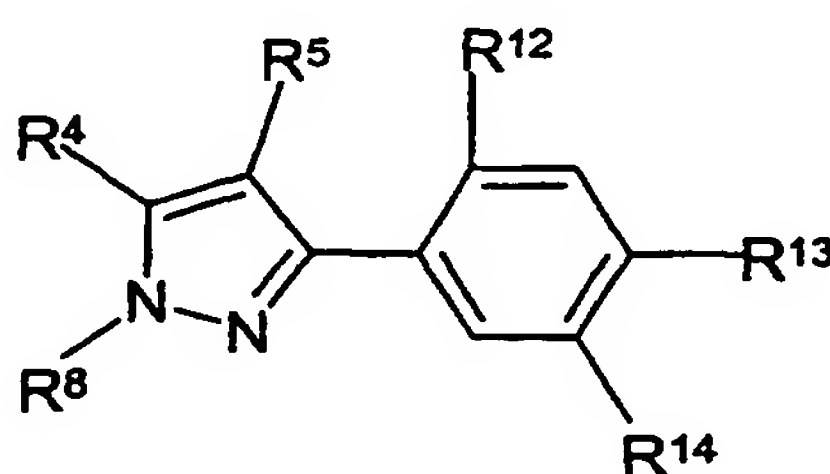
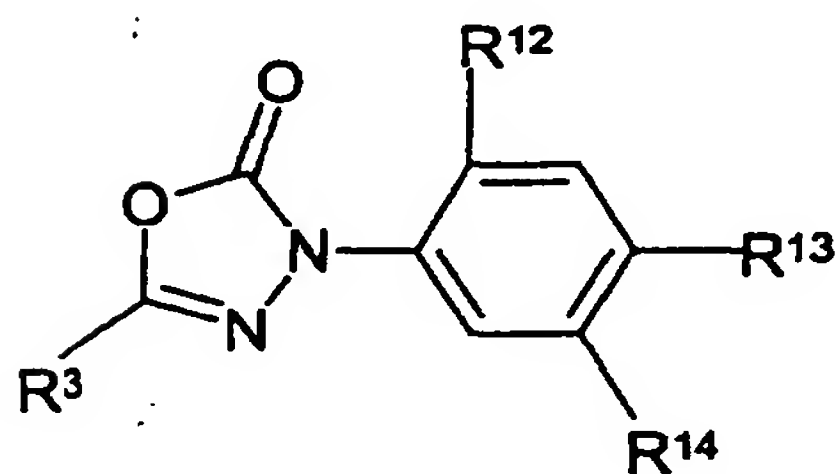
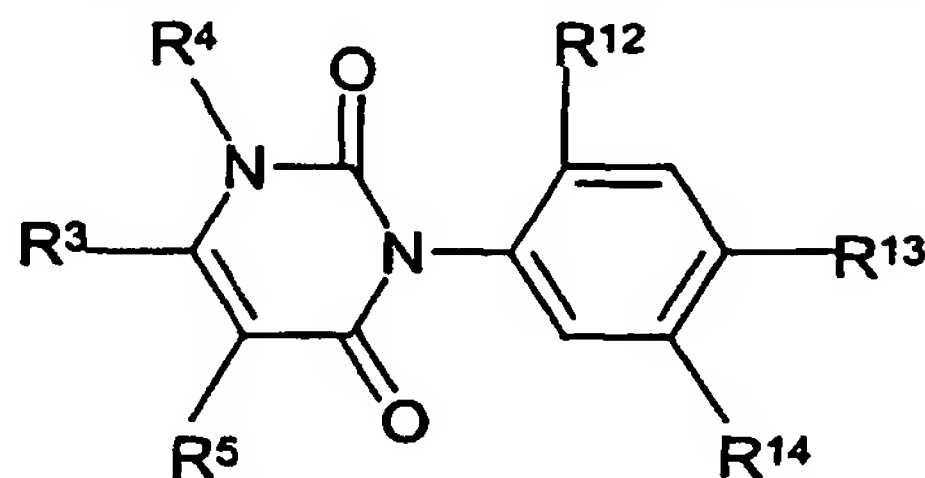
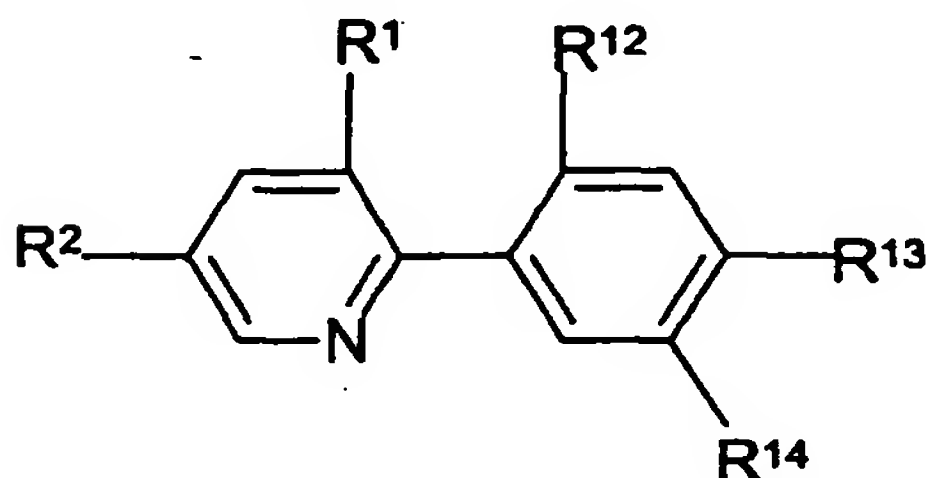
U^1 O, $S(O)_n$, NR^{23} oder CR^9R^{10} ;

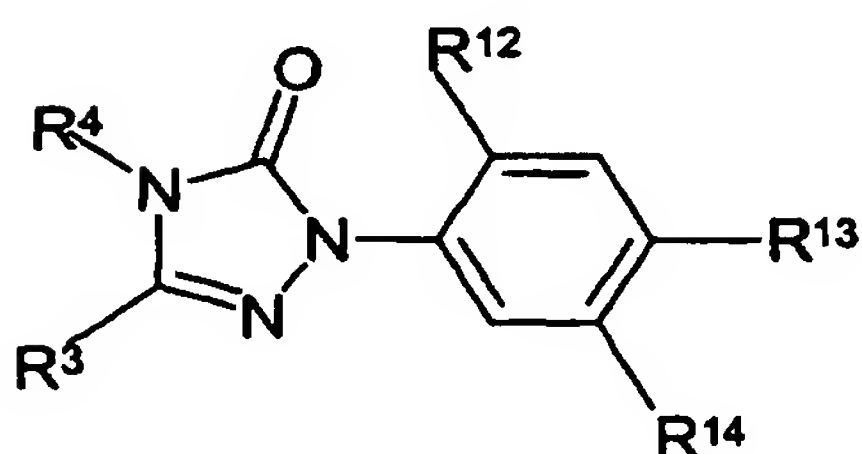
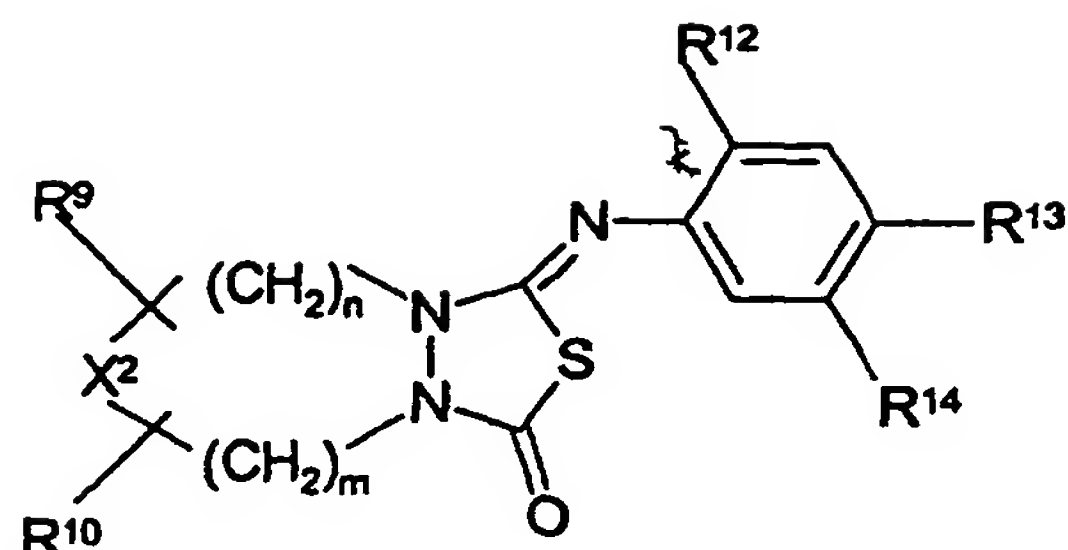
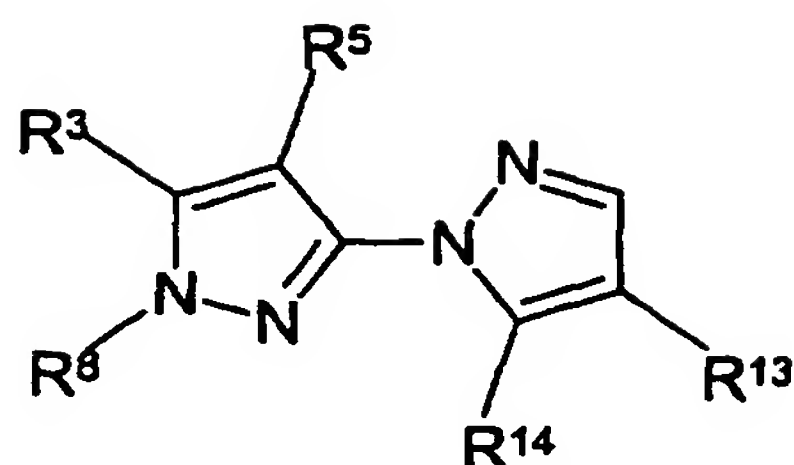
U^2 $S(O)_n$, CR^9R^{10} oder $C=O$;

T CR^2R^6 , NH oder NR^2 .

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei die Komponente (A) Thidiazuron ist.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Komponente (B) aus folgender Gruppe stammt:





wobei die Symbole die gleichen Bedeutungen wie in Formel (I) in Anspruch 1 haben.

4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Komponente (B) aus der Gruppe Pyrazogyl, F-5231, Nipyraclofen, KPP-300, Sulfentrazone, Pentoxazone, Flupropacil, M&B-39279, Thidiazimin, Carfentrazone-ethyl, Fluthiacet-methyl, Pyraflufen-ethyl, Oxadiargyl, Azafenidine, Fluazolate, Butafenacil oder Fluobutracil, Oxadiazon und Benzfendizone stammt.

5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Komponente (B) aus der Gruppe Fluthiacet-methyl, Carfentrazone-ethyl und Pyraflufen-ethyl stammt.

6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Verhältnis der Komponenten (A) : (B) 1 : 0,01–1 : 2 beträgt.

7. Verwendung gemäß Ansprüchen 1 bis 6, wobei die Pflanze eine Baumwollpflanze ist.

8. Verwendung gemäß Anspruch 7, wobei die Baumwollpflanze gentechnisch verändert ist.

9. Defoliant, enthaltend eine Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 sowie Formulierungshilfsmittel.

10. Verfahren zur Bewirkung des Blattabwurfs von Pflanzen, wobei man die Pflanzen mit einer Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 oder einem Mittel gemäß Anspruch 9 behandelt.

11. Mischung, enthaltend

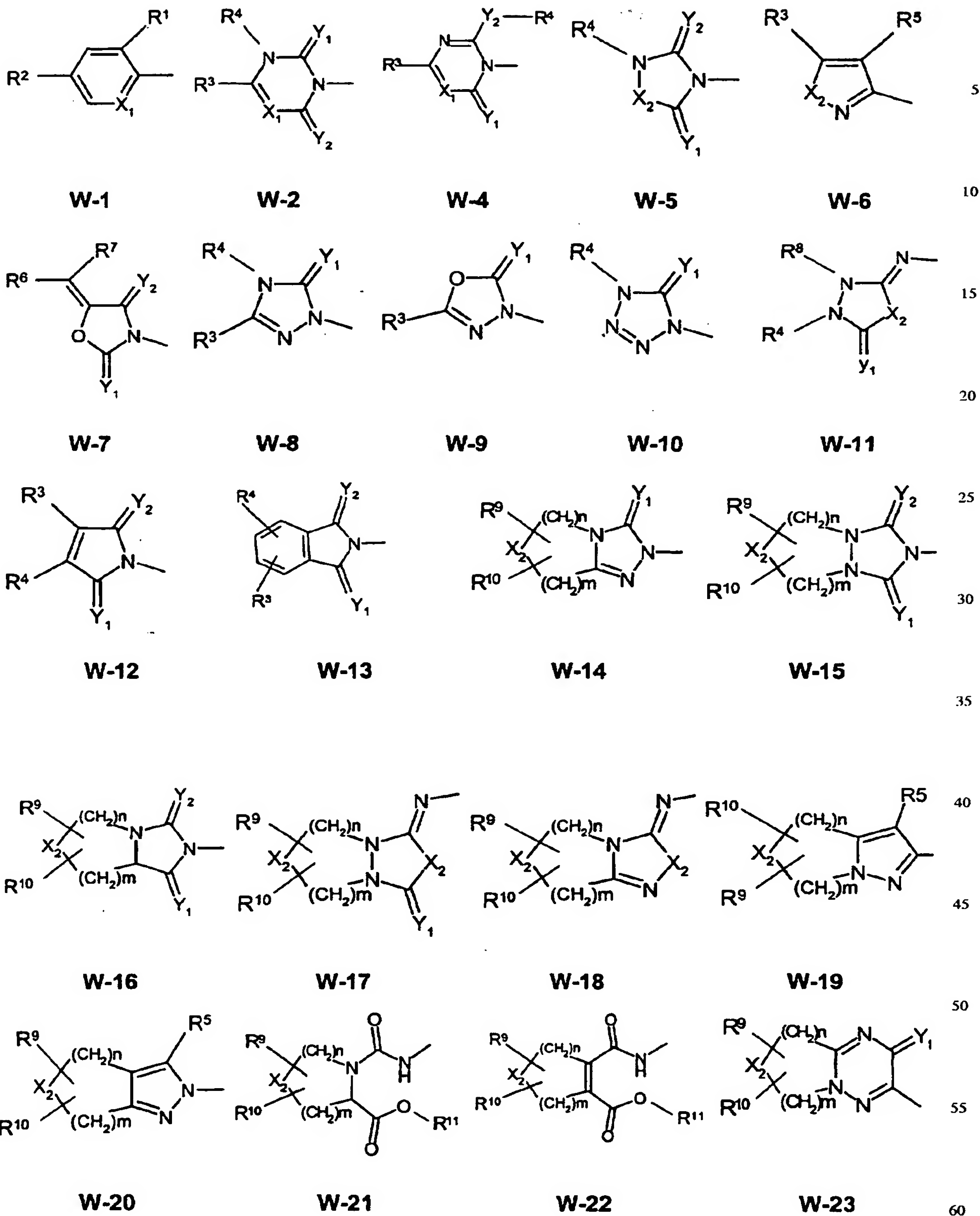
(A) Thidiazuron oder Thidiazuron und Diuron und

(B) ein oder mehrere PPO-Inhibitoren der Formel (I),

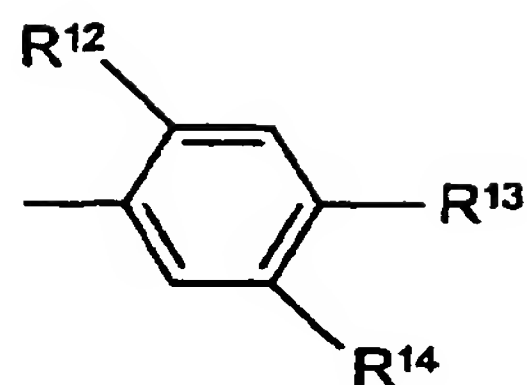
W-V (I),

wobei die Symbole in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:

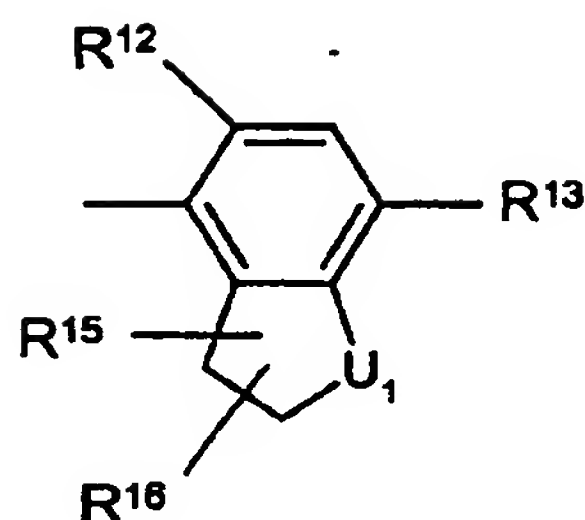
W ist eine cyclische Gruppe W-1 bis W-23



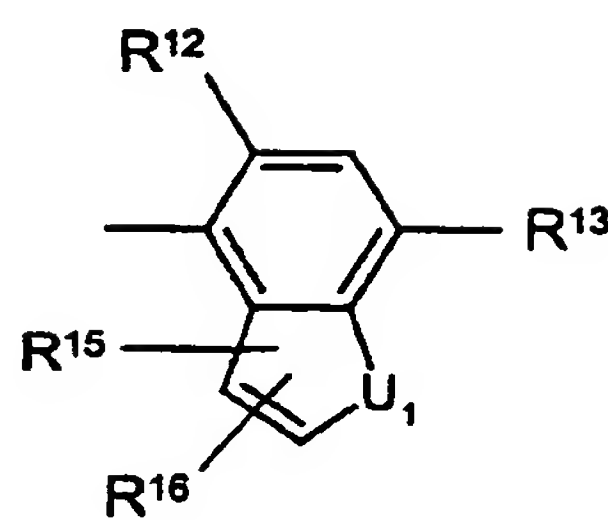
V ist eine der Gruppen V-1 bis V-11



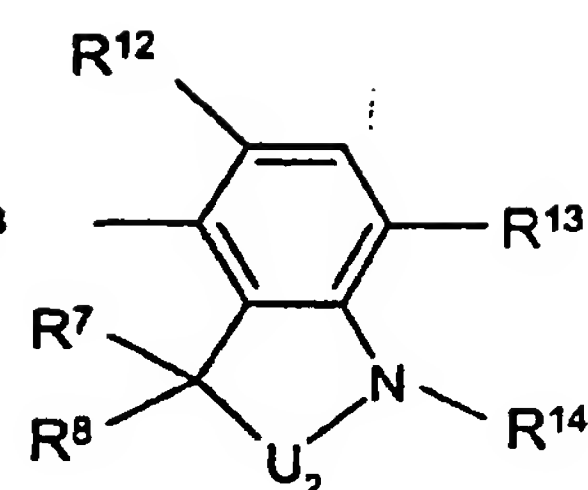
V-1



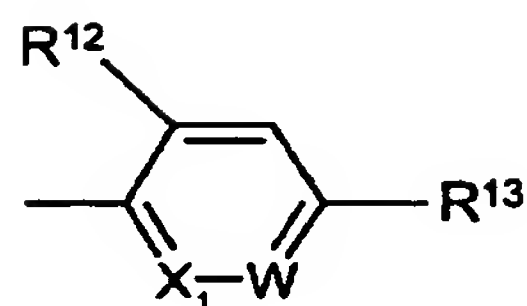
V-2



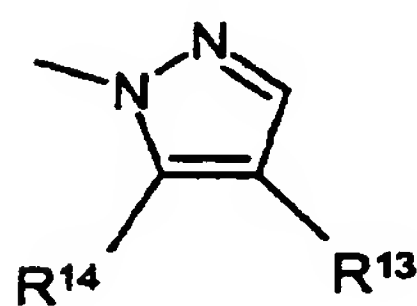
V-3



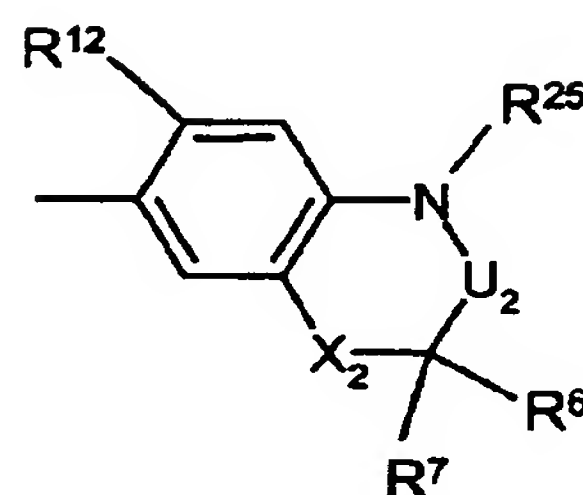
V-4



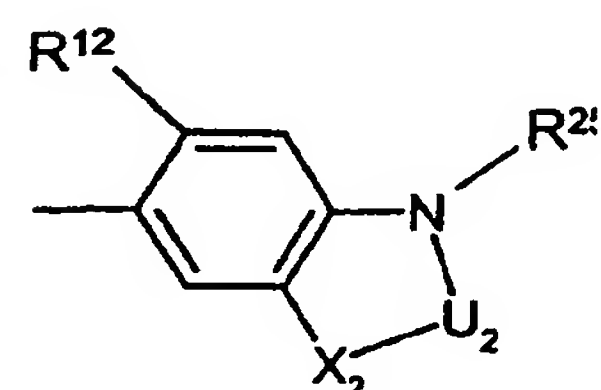
V-5



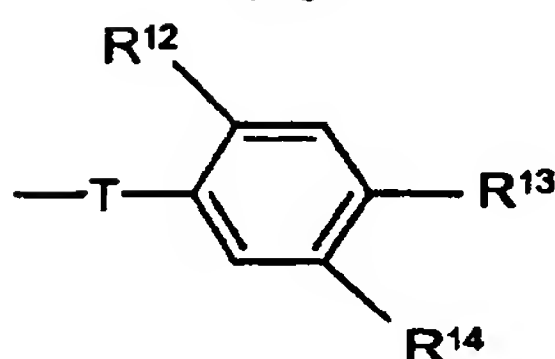
V-6



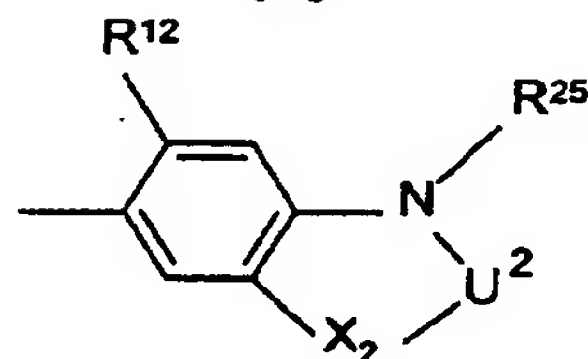
V-7



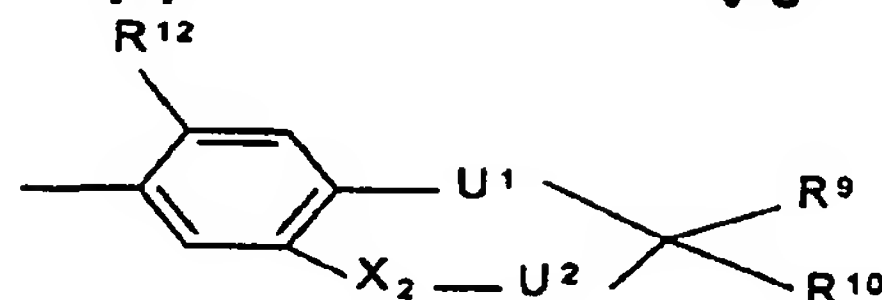
V-8



V-9



V-10



V-11

R¹ ist Wasserstoff oder Halogen;

R² ist Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy oder Halogenalkyl;

R³ ist Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkyl-S(O)_n-, Dialkylamino, Alkylamino, Amino oder Halogen;

R⁴ ist Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl, Formyl, Alkyl-CO- oder Amino;

R⁵ ist Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl oder Nitro;

R⁶ ist Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl;

R⁷ ist Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl;

R⁸ ist Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl oder Halogenalkynyl;

R⁹ ist Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Alkoxycarbonyl, Halogenalkoxycarbonyl oder Amino;

R¹⁰ ist Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Alkoxycarbonyl, Halogenalkoxycarbonyl oder Amino;

R¹¹ ist Wasserstoff oder Alkyl;

R¹² ist Wasserstoff, Alkyl oder Halogen;

R¹³ ist Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano, Nitro, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Alkoxycarbonyl, -(C=O)NH₂, -(C=S)NH₂, Hydroxy, Acyloxy, substituiertes Phenyl, substituiertes Phenoxy, substituiertes Benzyl oder substituiertes Benzylloxy;

R¹⁴ ist Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkoxyalkyl, Alkenyl, Halogenalkoxyalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Halogenalkenyloxy, Alkynyloxy, Halogenalkynyloxy, Halogen, -O-COR¹⁵, OH, S(O)_nR¹⁵, COR¹⁷, CONR¹⁸R¹⁹, CO₂R²⁰, -(CR⁶R⁷)_n-CO₂R²⁰, CHR²¹=CR²²CO₂R²⁰, CN, CR¹¹(X¹R²³)(X²R²⁴), -NR¹¹-(CR⁶R⁷)_n-CO₂R²⁰, O-(CR⁶R⁷)_n-CO₂R²⁰, -S(O)_n-CHR²¹=CR²²-C(O)NR¹⁶R¹⁷-(CR⁶R⁷)_nCONR¹⁶R¹⁷-(CR⁶R⁷)_n-CO₂R²⁰, NO₂, NR¹⁶R¹⁷, NR²⁴SO₂R¹⁵ oder NR²³COR¹⁵;

R¹⁵ ist Wasserstoff, M, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder Halogen;

R¹⁶ ist Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder Halogen;

R¹⁸ ist Wasserstoff, OH, OM, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl, Alkoxyalkyl oder Halogenalkoxyalkyl;

R¹⁸ ist Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl oder Halogenalkynyl;

R¹⁹ ist Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder

R¹⁸ und R¹⁹ bilden gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unter-

brochenen 5-, 6- oder 7-Ring;

R^{20} ist Wasserstoff, M, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkinyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkoxyalkyl oder $-(CR^6R^7)_n-CO_2R^{15}$;

R^{21} ist Wasserstoff, Alkyl, Halogen oder CN;

R^{22} ist Wasserstoff, Alkyl, Halogen oder CN;

R^{23} ist Wasserstoff oder Alkyl;

R^{24} ist Wasserstoff, Alkyl oder

R^{23} und R^{24} sind gemeinsam ein gegebenenfalls substituiertes oder auch unsubstituiertes 5-, 6- oder 7-Ringacetal oder -thioacetal;

R^{25} ist Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkynyl, Halogenalkinyl, Carbamoyl oder Thiocarbamoyl;

M ist ein Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumion;

X_1 ist C- R^5 oder N;

X_2 CR^2R^6 , O, S, $-S(O)_n$, NH oder Nalkyl;

Y_1 O oder S;

Y_2 O oder S;

n, m 0, 1 oder 2;

U^1 O, $S(O)_n$, NR^{23} oder CR^9R^{10} ;

U^2 $S(O)_n$, CR^9R^{10} oder C=O;

T CR^2R^6 , NH oder NR^2

wobei eine Mischung aus (A) Thidiazuron oder Thidiazuron und Diuron und (B) Fluthiacet-methyl ausgenommen ist.

12. Mischung gemäß Anspruch 11, wobei die Komponenten (A) und (B) in synergistisch wirkenden Mengen vorliegen.

- Leerseite -

This Page Blank (uspto)